

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 4 aprile 1909.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sul significato geometrico del secondo parametro differenziale di una funzione sopra una superficie qualunque.*
Nota del Corrispondente P. PIZZETTI.

Nel fascicolo 4° del presente volume di questi Rendiconti ho dato uno sviluppo in serie atto ad esprimere la media aritmetica dei valori che una funzione dei punti dello spazio ordinario assume alla superficie di una sfera. Un calcolo analogo conduce ad esprimere la media dei valori che una funzione dei punti del piano assume sopra una circonferenza.

Detto V_0 il valore della funzione V in un punto O del piano, M la media aritmetica dei valori che la funzione stessa assume nei punti della periferia di cerchio di raggio R e centro O , si ha:

$$(1) \quad M = V_0 + \frac{R^2}{2^2} (\mathcal{A}_2 V)_0 + \frac{R^4}{2^2 \cdot 4^2} (\mathcal{A}_4 V)_0 + \dots + \frac{R^{2n-2}}{2^2 \cdot 4^2 \dots (2n-2)^2} (\mathcal{A}_{2n-2} V)_0 + \frac{R^{2n}}{2^2 \cdot 4^2 \dots (2n)^2} (\mathcal{A}_{2n} V)_m.$$

Con $(\mathcal{A}_{2r} V)_0$ è indicato il valore che $\mathcal{A}_{2r} V$ assume nel punto O ; con $(\mathcal{A}_{2n} V)_m$ un valore compreso fra il massimo e il minimo di quelli che $\mathcal{A}_{2n} V$

assume nell'area circolare considerata. Stimo inutile riprodurre il calcolo (del tutto analogo a quello della mia precedente Nota) che conduce alla formola (1).

Se dividiamo la (1) per R^2 e facciamo poi tendere R a zero, abbiamo

$$(2) \quad \lim_{R=0} \frac{4(M - V_0)}{R^2} = (\mathcal{A}_2 V)_0 :$$

Ora io mi propongo di dimostrare che questa formola può essere assunta come definizione del secondo parametro differenziale di una funzione dei punti di una *superficie qualunque* (salvo qualche limitazione intorno al modo di variare della curvatura della superficie), ove naturalmente s'intenda che M sia la media dei valori che la V assume sopra una circonferenza geodetica di centro O e raggio R .

2. Non sarebbe difficile arrivare a questo risultato, partendo dallo sviluppo di Taylor applicato alla funzione V lungo un arco di geodetica uscente da O , e integrando poscia l'espressione così ottenuta lungo la circonferenza geodetica di raggio R . Ma per tenere questa via, occorre ammettere l'esistenza delle derivate 3^e della V rispetto alle variabili che si assumono come coordinate sulla superficie. Io intendo invece stabilire la (2) limitandomi alla ipotesi che esistano e siano integrabili le derivate 2^e della V in un intorno convenientemente piccolo del punto O .

3. Supporremo riferiti i punti della superficie ad un sistema di coordinate polari geodetiche u e θ , con polo in O . Sia

$$ds^2 = du^2 + G d\theta^2$$

il quadrato dell'elemento lineare. Riguardo alla superficie faremo le ipotesi seguenti:

a) che in un intorno finito del punto O la curvatura assoluta sia finita;

b) che, detto K_0 il valore della curvatura in O , e K quello in un punto M a distanza geodetica u da O , si abbia

$$(3) \quad |K - K_0| < hu$$

dove h è una costante finita;

c) che K_1 sia il valore massimo, e K_2 il minimo della curvatura assoluta nella regione di superficie che si considera; intendendo che in luogo di K_2 si ponga zero, se la curvatura è sempre positiva o nulla, e si ponga, invece, zero in luogo di K_1 , se essa è sempre negativa o nulla.

Supporrò, per ora, K_0 positiva.

4. Mi varrò di alcune disuguaglianze stabilite nelle mie Memorie: *Intorno al grado di approssimazione che si raggiunge nel risolvere i*

triangoli geodetici sopra una superficie qualunque ⁽¹⁾; e *Paragone fra gli angoli di due triangoli geodetici di eguali lati* ⁽²⁾.

Tenute le notazioni stabilite nel paragrafo precedente, si ha

$$a) u \cos(u\sqrt{K_1}) < \sqrt{G} < u \cos \operatorname{ip}(u\sqrt{-K_2}).$$

b) Osservando che, per la superficie a curvatura costante, K_0 il rapporto $\frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G}}{\partial u}$ è espresso da $\sqrt{K_0} \cdot \cotg(u\sqrt{K_0})$ mentre \sqrt{G} è espresso da $\frac{1}{\sqrt{K_0}} \sin(u\sqrt{K_0})$, dalla formula (16) della citata Memoria di Torino risulta che

$$\begin{aligned} \sqrt{K_0} \cdot \cotg(u\sqrt{K_0}) - \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G}}{\partial u} = \\ = \frac{1}{\sqrt{G} \cdot \sin(u\sqrt{K_0})} \int_0^u (K_x - K_0) \sqrt{G_x} \sin(x\sqrt{K_0}) dx \end{aligned}$$

dove K_x e G_x sono K e G ove alla lettera u si immagini sostituita la x . Oraabbiamo

$$\begin{aligned} \sqrt{G_x} &< x \cdot \cos \operatorname{ip}(x\sqrt{-K_2}) < x \cdot \cos \operatorname{ip}(u\sqrt{-K_2}) \\ |K_x - K_0| &< hx \quad ; \quad \sin(x\sqrt{K_0}) < x\sqrt{K_0} \\ \sqrt{G} \cdot \sin(u\sqrt{K_0}) &> u^2 \cdot \cos^2(u\sqrt{K_1}) \cdot \sqrt{K_0}. \end{aligned}$$

Quindi

$$\left| \sqrt{K_0} \cdot \cotg(u\sqrt{K_0}) - \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G}}{\partial u} \right| < \frac{hu^2}{4} \frac{\cos \operatorname{ip}(u\sqrt{-K_2})}{\cos^2(u\sqrt{K_1})}.$$

c) Dalla formula (7) della citata Memoria di Torino deduciamo, colle presenti notazioni:

$$\sqrt{G} = \frac{1}{\sqrt{K_0}} \sin(u\sqrt{K_0}) + \frac{1}{\sqrt{K_0}} \int_0^u \sqrt{G_x} (K_0 - K_x) \sin(u-x)\sqrt{K_0} dx,$$

e quindi, in modo analogo al precedente,

$$\left| \sqrt{G} - \frac{1}{\sqrt{K_0}} \sin(u\sqrt{K_0}) \right| < \frac{hu^4}{12} \cos \operatorname{ip}(u\sqrt{-K_2}).$$

(¹) Memorie R. Accad. di Torino, ser. II, vol. LVII, 1906. Si osservi che in quella Memoria mi sono limitato a considerare superficie a curvatura *positiva*; le formole ivi contenute sono quindi meno generali di quelle comprese nella successiva Nota, nella quale ho generalizzata la ipotesi sul segno della curvatura.

(²) Rendiconti Lincei, ser. 5^a, vol. XVI, 1907, pp. 149-155.

d) Indichiamo con s_u la lunghezza di tutta la circonferenza geodetica di raggio u : avremo:

$$s_u = \int_0^{2\pi} \sqrt{G} \cdot d\theta$$

e quindi, dalla precedente diseguaglianza :

$$\left| s_u - \frac{2\pi}{\sqrt{K_0}} \operatorname{sen}(u\sqrt{K_0}) \right| < \frac{\pi h u^4}{6} \cos \operatorname{ip}(u\sqrt{-K_2}).$$

Supposto che la porzione di superficie che si vuol considerare sia tutta contenuta dentro il cerchio geodetico di raggio R' e centro O, potremo nelle precedenti diseguaglianze attribuire a $\cos \operatorname{ip}(u\sqrt{-K_2})$ il valore massimo $\cos \operatorname{ip}(R'\sqrt{-K_2})$ e a $\cos(u\sqrt{K_1})$ il minimo valore $\cos(R'\sqrt{K_1})$. (Supponiamo ben inteso $R' \sqrt{K_1} < \frac{\pi}{2}$). Le dette diseguaglianze, se poniamo

$$c = \cos(R'\sqrt{K_1}), \quad c' = \cos \operatorname{ip}(R'\sqrt{-K_2}),$$

diventano così:

$$(\alpha) \quad uc < \sqrt{G} < uc',$$

$$(\beta) \quad \left| \sqrt{K_0} \operatorname{cotg}(u\sqrt{K_0}) - \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G}}{\partial u} \right| < \frac{hu^2}{4} \frac{c'}{c^2},$$

$$(\gamma) \quad \left| \sqrt{G} - \frac{1}{\sqrt{K_0}} \operatorname{sen}(u\sqrt{K_0}) \right| < \frac{hu^4}{12} c',$$

$$(\delta) \quad \left| s_u - \frac{2\pi}{\sqrt{K_0}} \operatorname{sen}(u\sqrt{K_0}) \right| < \frac{\pi h u^4}{6} c'.$$

Se la curvatura della superficie, nella regione che si considera, non è mai negativa, dovrà porsi $c' = 1$; se essa invece non è mai positiva, si porrà $c = 1$.

5. Queste cose premesse, facciamo uso della formola di Green generalizzata ⁽¹⁾

$$(4) \quad 2\pi V_0 = \int_s \left(V \frac{\partial \psi}{\partial n} - \psi \frac{\partial V}{\partial n} \right) ds + \int_{\Omega} (V \cdot A_2 \psi - \psi \cdot A_2 V) d\Omega$$

dove V è una funzione finita in tutti i punti dell'area limitata Ω di una superficie regolare, e ammette, entro questa regione, le derivate 1^e e 2^e finite e integrabili; ψ è una funzione generalmente finita, salvo nel punto O,

⁽¹⁾ Beltrami, *Delle variabili complesse sopra una superficie qualunque*. Annali di matematica, ser. II, t. 1, 1867.

ove essa diventa infinita come $\log \frac{1}{u}$. Con s è indicato l'arco della linea contorno dell'area Ω , con V_0 il valore della V nel punto O.

Assumeremo per la ψ la forma

$$\psi = \log \cotg \left(\frac{u}{2} \sqrt{K_0} \right),$$

per area Ω quella limitata da una circonferenza geodetica di centro O e raggio geodetico $u = R$. Avremo per la funzione ψ il secondo parametro differenziale espresso da

$$(5) \quad \begin{aligned} \mathcal{A}_2 \psi &= \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial}{\partial u} \left(\sqrt{G} \frac{\partial \psi}{\partial u} \right) = \\ &= \frac{\sqrt{K_0}}{\sin(u\sqrt{K_0})} \left\{ \sqrt{K_0} \cotg(u\sqrt{K_0}) - \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G}}{\partial u} \right\}. \end{aligned}$$

Indichiamo con s lo sviluppo della circonferenza geodetica di raggio R , con M la media dei valori che la funzione V assume nei punti di questa circonferenza; ossia poniamo

$$M = \frac{1}{s} \int_s V \cdot ds.$$

Dividendo la (4) per 2π e sottraendo M dalle due parti, scriveremo

$$(6) \quad V_0 - M = A - B + C$$

dove

$$A = \frac{1}{2\pi} \int_s V \frac{\partial \psi}{\partial n} ds - \frac{1}{s} \int_s V \cdot ds,$$

$$B = \frac{1}{2\pi} \int_s \psi \frac{\partial V}{\partial n} ds + \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega} \psi \cdot \mathcal{A}_2 V \cdot d\Omega,$$

$$C = \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega} V \cdot \mathcal{A}_2 \psi \cdot d\Omega.$$

Esaminiamo dapprima il termine A. Abbiamo

$$\frac{\partial \psi}{\partial n} = - \frac{\partial \psi}{\partial u} = \frac{\sqrt{K_0}}{\sin(u\sqrt{K_0})}.$$

Quindi

$$A = \frac{\sqrt{K_0}}{2\pi \cdot \sin(R\sqrt{K_0})} \int_s V \cdot ds - \frac{1}{s} \int_s V \cdot ds =$$

$$= M \left\{ s - \frac{2\pi}{\sqrt{K_0}} \sin(R\sqrt{K_0}) \right\} \frac{\sqrt{K_0}}{2\pi \sin(R\sqrt{K_0})}.$$

Tenuto conto della diseguaglianza (δ), ove si porrà R invece di u , ed osservando che

$$(7) \quad \text{sen}(R\sqrt{K_0}) > R\sqrt{K_0} \cos(R\sqrt{K_0}) > R\sqrt{K_0} c,$$

abbiamo

$$(7) \quad |A| < \frac{hMR^3}{12} \frac{c'}{c}.$$

Le costanti c, c' hanno il significato indicato alla fine del § 4.

Passiamo a considerare il termine C . Ricordando l'espressione (5) di $A_2 \psi$ e la diseguaglianza (β) abbiamo

$$|A_2 \psi| < \frac{\sqrt{K_0}}{\text{sen}(u\sqrt{K_0})} \frac{hu^2 c'}{4c^2}$$

e per la (α)

$$\sqrt{G} |A_2 \psi| < \frac{\sqrt{K_0}}{\text{sen}(u\sqrt{K_0})} \frac{hu^3 c'^2}{4c^2}$$

ed anche per la (7) ove si ponga u in luogo di R ,

$$(9) \quad \sqrt{G} |A_2 \psi| < \frac{hu^2 c'^2}{4c^3}.$$

D'altra parte, ponendo per $d\Omega$ la sua nota espressione, avremo

$$C = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R V \cdot A_2 \psi \cdot \sqrt{G} du.$$

Quindi, detto V_m il massimo valore assoluto di V ,

$$(10) \quad |C| < \frac{V_m}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R |A_2 \psi| \sqrt{G} \cdot du < \frac{hR^3 c'^2}{12 \cdot c^3} V_m.$$

Veniamo finalmente al termine B . Poichè

$$\int_s \frac{\partial V}{\partial n} ds = - \int_{\Omega} A_2 V \cdot d\Omega,$$

avremo

$$\begin{aligned} B &= -\frac{1}{2\pi} \log \cotg \left(\frac{R}{2} \sqrt{K_0} \right) \int_{\Omega} A_2 V \cdot d\Omega - \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega} \log \cotg \left(\frac{u}{2} \sqrt{K_0} \right) \cdot A_2 V \cdot d\Omega = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R \left\{ \log \tang \left(\frac{R}{2} \sqrt{K_0} \right) - \log \tang \left(\frac{u}{2} \sqrt{K_0} \right) \right\} A_2 V \cdot \sqrt{G} \cdot du. \end{aligned}$$

Poniamo per \sqrt{G} l'espressione

$$\sqrt{G} = \frac{1}{\sqrt{K_0}} \operatorname{sen}(u\sqrt{K_0}) + \varepsilon$$

dove

$$|\varepsilon| < \frac{hu^4}{12} c',$$

ed osserviamo che, la quantità che moltiplica $A_2 V$ sotto il segno integrale rimanendo positiva nell'intervallo di integrazione, è lecito portare fuori dal segno integrale la stessa $A_2 V$ attribuendole un valore medio che indicheremo con $(A_2 V)_m$. Avremo così

$$(11) \quad B = \frac{(A_2 V)_m}{\sqrt{K_0}} \int_0^R \left\{ \log \operatorname{tang} \left(\frac{R}{2} \sqrt{K_0} \right) - \right. \\ \left. - \log \operatorname{tang} \left(\frac{u}{2} \sqrt{K_0} \right) \right\} \operatorname{sen}(u\sqrt{K_0}) \cdot du + \eta$$

dove

$$(12) \quad |\eta| < \frac{h \cdot c'(A_2 V)_{max}}{12} \int_0^R \left\{ \log \operatorname{tang} \left(\frac{R}{2} \sqrt{K_0} \right) - \right. \\ \left. - \log \operatorname{tang} \left(\frac{u}{2} \sqrt{K_0} \right) \right\} u^4 \cdot du.$$

Ora, colla integrazione per parti, è facile verificare che l'integrale che figura nella formola (11) è eguale a

$$-\frac{2}{\sqrt{K_0}} \log \cos \left(\frac{R}{2} \sqrt{K_0} \right)$$

e quello che figura nella (12) può scriversi

$$\frac{\sqrt{K_0}}{5} \int_0^R \frac{u^5 \cdot du}{\operatorname{sen}(u\sqrt{K_0})} < \frac{1}{5 \cos(R\sqrt{K_0})} \int_0^R u^4 \cdot du < \frac{R^5}{25 \cdot \cos(R\sqrt{K_0})}.$$

Sicchè finalmente

$$(13) \quad B = -\frac{2}{K_0} (A_2 V)_m \log \cos \left(\frac{R}{2} \sqrt{K_0} \right) + N R^5$$

dove N è una quantità che rimane finita per ogni valore R non superiore a un certo limite finito.

Dalle (6) (8) (10) (13) abbiamo dunque

$$(14) \quad V_0 - M = \frac{2}{K_0} (A_2 V)_m \log \cos \left(\frac{R}{2} \sqrt{K_0} \right) + P R^3$$

dove P rimane finita per ogni valore di R non superiore a un certo limite finito. Il calcolo precedente dimostra che questo limite superiore R' è determinato dalla condizione che sia $R' \sqrt{K_0} < \frac{\pi}{2}$, essendo K_0 il massimo valore della curvatura assoluta.

Si ha d'altra parte

$$\lim_{R=0} \frac{1}{R^2} \log \cos \left(\frac{R}{2} \sqrt{K_0} \right) = -\frac{K_0}{8}.$$

Quindi dalla (14) risulta la formola che si voleva dimostrare:

$$\lim_{R=\infty} \frac{M - V_0}{R^2} = \frac{1}{4} (\Delta_2 V)_0$$

nell'ipotesi che il $\Delta_2 V$ varî con continuità in prossimità del punto considerato O .

5. Nel calcolo precedente è supposto che la curvatura assoluta K_0 della superficie in O sia positiva. Se fosse negativa, il calcolo si modifica in modo ovvio. Bisogna allora prendere come funzione ψ , nella formola di Green (4) la

$$\psi = \log \cotg ip \left(\frac{u}{2} \sqrt{-K_0} \right).$$

Alla formola (14) risulta allora sostituita la

$$V_0 - M = \frac{2}{K_0} (\Delta_2 V)_m \log \cos ip \left(\frac{R}{2} \sqrt{-K_0} \right) + PR^3.$$

E poichè

$$\lim_{R=0} \frac{\log \cos ip \left(\frac{R}{2} \sqrt{-K_0} \right)}{R^2} = -\frac{K_0}{8},$$

la precedente conclusione rimâne inalterata.

Se fosse finalmente $K_0 = 0$, bisognerebbe assumere

$$\psi = \log \frac{1}{u}.$$

Chimica. — *Sulla separazione dei composti allilici e propenilici delle essenze.* Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

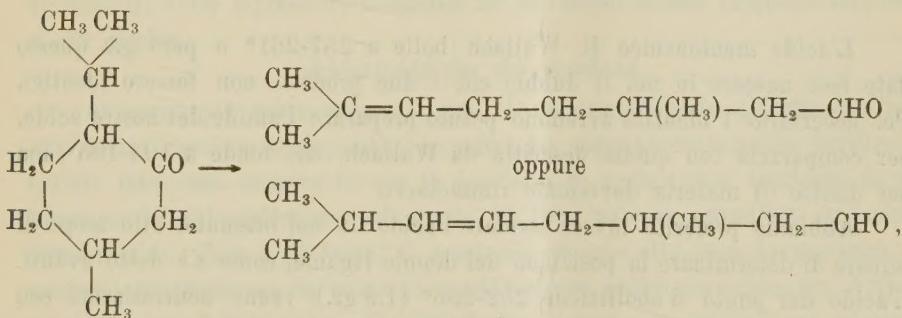
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XIV del Socio G. CIAMICIAN e P. SILBER.

La presente Nota contiene alcune osservazioni che si riferiscono al contegno del mentone alla luce e formano però un seguito a quelle descritte nella Nota decima (¹).

Idrolisi del mentone.

Come è noto, il mentone in soluzione idroalcoolica subisce, per azione della luce una doppia scissione, dando origine alla formazione di un acido decilico e di un' aldeide, che è isomera al citronellale. La costituzione di quest'ultima era però ancora incerta relativamente alla posizione del doppio legame. La scissione del mentone poteva condurre ad una delle seguenti aldeidi:



di cui la prima avrebbe quella formola che Wallach (²) attribuisce al suo mentocitronellale. E però noi nel nostro citato lavoro abbiamo espresso la supposizione che la nostra aldeide poteva essere identica a quella di Wallach, anche per la corrispondenza del punto di fusione dei semicarbazoni 88-89°.

(¹) Questi Rendiconti, vol. 26, I, pag. 835.

(²) Liebigs, Annalen der Chemie, vol. 296, pag. 131.

Per risolvere la questione abbiamo pensato di trasformare l'aldeide nel corrispondente acido, che avrebbe potuto essere identico all'acido mentonenico di Wallach ⁽¹⁾, col metodo indicato dell'Angeli, cioè partendo dal relativo acido idrossammico da noi già descritto. È evidente poi che per ossidazione dell'acido con permanganato prima e poi con acido cromico, si deve ottenere, se non avvengono spostamenti nella posizione del doppio legame, a seconda della formula attribuita all'aldeide, rispettivamente l'acido β -metiladipico,

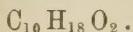


oppure l'acido β -metylglutarico



Dal suo acido mentonenico, Wallach ottenne il primo dei due citati acidi.

Siamo partiti da 4,5 gr. di acido idrossammico (p. f. 108-109°) e l'abbiamo idrolizzato per ebollizione a ricadere con acido solforico diluito al 20 %. Distillando in corrente di vapore, passa un olio, che venne raccolto mediante estrazione con etere e seccato sul cloruro di calcio. Nell'idrolisi non si forma che un piccolo residuo non volatile. L'acido così ottenuto, passò, alla pressione di 18 mm., a 142°. A quella ordinaria fra 248 e 253°; il suo punto d'ebollizione è a 252-253°. Esso ha la composizione prevista corrispondente alla formola



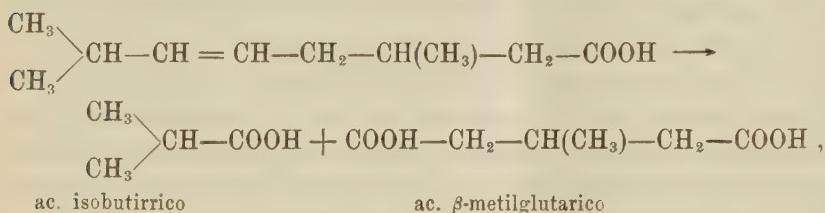
L'acido mentonenico di Wallach bolle a 257-261° e però già questo dato fece nascere in noi il dubbio che i due prodotti non fossero identici. Per accertarne l'identità avremmo potuto preparare l'amide del nostro acido, per compararla con quella descritta da Wallach, che fonde a 104-105°, ma per difetto di materia dovremmo rinunciarvi.

Abbiamo preferito invece ossidare l'acido da noi ottenuto, allo scopo di cercare di determinare la posizione del doppio legame, come s'è detto avanti. L'acido dal punto d'ebollizione 252-253° (1,9 gr.) venne neutralizzato con carbonato sodico e la soluzione raffreddata con ghiaccio, trattata con una soluzione ugualmente fredda di permanganato potassico all'1 % fino che questa non veniva ulteriormente alterata. Il liquido, che aveva l'odore di aldeidi grasse, venne filtrato dagli ossidi manganici e bollito a ricadere con la quantità voluta di bicromato potassico ed acido solforico. Quando la soluzione ebbe acquistato il colore verde dei sali di cromo, si distillò in corrente di

(1) Ibid. pag. 120; vedi pure l'opera dello stesso autore: *Terpene und Campher*, Leipzig 1909, pag. 408.

vapore acqueo. Assieme a delle gocce oleose, che vennero tolte per filtrazione su filtro bagnato, passa un liquido acquoso di odore butirrico, che venne neutralizzato con soda e concentrato. Precipitando con nitrato d'argento, si ottennero due frazioni, la di cui composizione si avvicina assai a quella del *butirrato argentico*. Il liquido rimasto indietro nella distillazione, venne estratto con etere, il prodotto, sciroposo da principio, si solidifica; purificato dal benzolo dette cristalli senza colore (0,7 gr.), che fondevano a 86°, punto di fusione questo dell'acido β -*metilglutarico*⁽¹⁾, di cui il detto prodotto aveva la composizione e tutte le proprietà.

L'ossidazione dell'acido $C_{10}H_{18}O_2$ dette dunque gli acidi probabilmente isobutirrico e β -*metilglutarico* e condurrebbe però alla formola:



per cui la costituzione della nostra aldeide rimarrebbe determinata. Non però in modo assolutamente sicuro, perchè, come l'illustre prof. Otto Wallach, a cui questi risultati furono comunicati, ci fece giustamente osservare, la soluzione alcalina di permanganato potassico può alle volte spostare un doppio legame verso il carbossile e di questi fatti, sebbene non molto frequenti, bisogna naturalmente tener conto⁽²⁾. Il prof. Wallach ebbe la gentilezza di dirci di voler riprendere lo studio del suo acido e così la questione potrà essere risolta.

Autossidazione del mentone.

Avevamo più volte osservato che il mentone esposto all'aria acquista una decisa reazione acida, anche se prima era stato accuratamente purificato. Questo fatto fece nascere in noi il desiderio di vedere se si trattasse di un processo di autossidazione sul quale la luce potesse esercitare un'azione acceleratrice. Così è di fatto: il mentone, esposto alla luce in presenza di ossigeno, si trasforma in parte in quello stesso acido chetonico che Arth e segnatamente E. Beckmann e Mehrländer⁽³⁾ ottennero per ossidazione del mentolo con bicromato ed acido solforico e che Baeyer e Manasse⁽⁴⁾ ebbero in forma di ossima, trattando il mentone con nitrito d'amile ed acido cloridrico, per idrolisi del nitrosomentone da prima formatosi.

(1) Beilstein, vol. I, pag. 675.

(2) Vedi in proposito C. Harries, Berichte 34, pag. 2983 ed il lavoro recente di W. H. Perkin e O. Wallach, Berichte 42, pag. 145 (1909).

(3) L. Annalen der Chemie 289, pag. 371 (1896).

(4) Berichte 27, pag. 1912 (1894).

L'esperienza venne eseguita esponendo al sole il mentone in presenza d'acqua in grandi bottiglie di vetro bianco, della capacità di litri $4\frac{1}{2}$, ripiena d'ossigeno. In tutto vennero esposti 35 gr. di mentone con 35 gr. d'acqua, dall'11, luglio al 30 ottobre 1908. Dopo l'insolazione si notò che la pressione interna nella bottiglia era assai diminuita e che il liquido, che si trovava in fondo al recipiente, aveva acquistato una reazione fortemente acida. In una bottiglia analogamente preparata e conservata per lo stesso tempo all'oscuro, la pressione interna non s'era sensibilmente modificata e dai 15 gr. di mentone impiegati non si ebbe che circa un grammo di sale sodico.

Il contenuto delle bottiglie venne anzitutto diluito con acqua, neutralizzato con carbonato sodico ed estratto con etere. Gli acidi formatisi passarono naturalmente nel liquido alcalino, che fu separato da quello etereo.

La soluzione eterea seccata con solfato sodico anidro e liberata dal solvente, lascia indietro un olio formato in gran parte dal mentone inalterato; ma esso contiene anche altre sostanze, dovute forse ad un processo di condensazione, che non abbiamo potuto studiare in modo esauriente. Queste sostanze non sono probabilmente diverse da quei prodotti che si ottengono pure accanto all'idrolisi, operando in tubi chiusi. L'olio in parte passava fra 205 e 240° (p. eb. del mentone 207-208°) ed in parte preponderante fra 213 e 240°. Nel pallone di distillazione restò indietro un olio spesso e bruno.

La soluzione acquosa alcalina, svaporata a secco, lasciò un residuo dall'aspetto del sapone del peso di gr. 36 (da 35 gr. di mentone). Ripreso con acqua e trattato con acido solforico diluito, questo residuo salino dette un olio in quantità rilevante, che venne estratto con etere e distillato in corrente di vapore acqueo. In questo modo però non passano che piccole quantità di materia acida (2 litri di distillato richiesero per la saturazione 1,9 gr. di carbonato sodico) in cui si poté riconoscere la presenza di acido formico. La quantità maggiore del prodotto, che è dunque poco volatile con vapore acqueo, resta indietro nel pallone in parte in forma di gocce oleose, in gran parte disciolta nell'acqua, da cui venne estratta con etere. Si ottenne così un olio (13,8 gr.), che alla pressione di 18 mm., passò fra 178 e 201°. Esso è colorato lievemente in giallo e resiste in soluzione alcalina al permanganato. Seguendo l'esempio di E. Beckmann e Mehrländer (¹), abbiamo purificato quest'acido trasformandolo nel suo sale argentico e cristallizzando quest'ultimo dall'aqua bollente. Il sale argentico si presenta in squamette madreperlacee ed ha la composizione voluta



(¹) L. Annalen der Chemie 289, pag. 369.

L'acido riottenuto dal sale purificato, passò a 12 mm. a 173-177° ed in massima parte a 174-175°. G. Arth trovò a 15 mm., 173-175°⁽¹⁾. Per accertarne l'identità, ne abbiamo preparata l'ossima, che cristallizza dall'acqua in isquamette dal punto di fusione 99-100° ed ha la formula

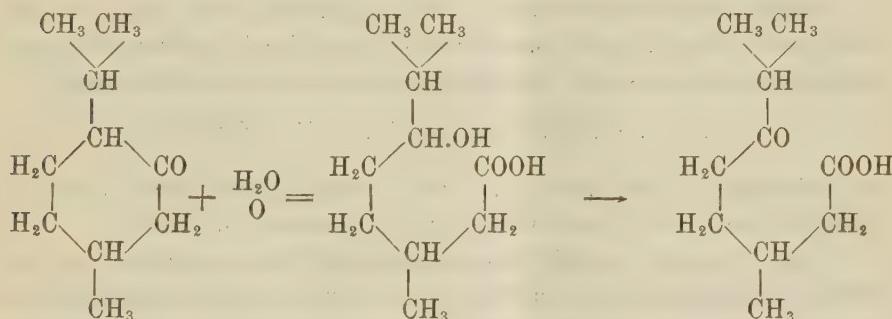


Per questa ossima gli autori danno punti di fusione assai diversi fra loro. Beckmann e Mehrländer trovarono 96,5⁽²⁾, Baeyer e Manasse 98,5⁽³⁾ e finalmente Baeyer e Oehler 103°⁽⁴⁾.

In fine abbiamo preparato, seguendo la indicazione di Beckmann e Mehrländer, anche il sale rameico dell'acido chetonico, che forma, cristallizzato dall'etere, aghetti azzurro-verdastri dalla composizione



L'autossidazione del mentone determina dunque l'apertura dell'anello in quello stesso punto dell'idrolisi e può essere rappresentata dalle seguenti formole:



Noi crediamo che quale prodotto intermedio si formi l'ossiacido, anche perchè il nostro acido greggio dopo la distillazione non era completamente solubile nel carbonato sodico ed il residuo aveva il caratteristico odore dei lattoni. Ora è noto per la esperienza di Baeyer⁽⁵⁾ che l'ossiacido, ottenuto per riduzione dell'acido chetonico, si trasforma per distillazione nel relativo lattone.

Queste esperienze dimostrano come l'azione della luce sui composti organici possa condurre a risultati assai diversi, a seconda che essa avvenga in presenza od in assenza di ossigeno. Un fatto simile a quello ora descritto

⁽¹⁾ Annales de Chimie et de Physique 6, vol. VII, pag. 449 (1886).

⁽²⁾ Loc. cit., pag. 372.

⁽³⁾ Berichte 27, pag. 1912.

⁽⁴⁾ Ibid. 29, pag. 27.

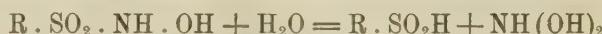
⁽⁵⁾ Ibid. 32, pag. 3619 (1899).

pel mentone lo osservammo alcuni anni or sono (¹) con lo stilbene, che esposto in tubi chiusi in soluzione benzolica si polimerizza dando luogo alla formazione del distilbene, mentre esposto al sole in presenza dell'aria si autossida per dare origine ad aldeide ed acido benzoico. Una analoga assai interessante osservazione è stata recentemente pubblicata relativamente ad un idrocarburo più complesso, il difeniloctatetrene, da H. Stobbe (²), il quale assai opportunamente pone in rilievo l'influenza dell'ossigeno nelle azioni chimiche provocate dalla luce.

Infine ringraziamo i dottori Mario Forni e Ugo Pestalozza che ci prestarono il loro valido aiuto in queste ricerche.

Chimica. — *Sopra un modo di formazione della benzoilfenilidrazina* (³). Nota del Corrispondente A. ANGELI e del dott. V. CASTELLANA.

Ancora qualche anno addietro abbiamo dimostrato che nell'azione degli alcali sopra gli acidi solfoidrossammici, si forma l'acido solfinico e che contemporaneamente, con tutta probabilità, si libera la biossiammoniaca:

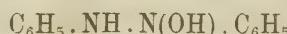


che facilmente si può fissare p. e. alle aldeidi, quando queste siano presenti; in caso diverso perde acqua per dare protossido di azoto.

Data la grande analogia di comportamento che si riscontra fra i derivati dell'idrossilammina da una parte e quelli dell'idrazina dall'altra, ancora l'anno scorso abbiamo posto in rilievo che senza dubbio è da intendersi nello stesso modo anche la trasformazione studiata parecchio tempo fa, da Hantzsch e Glogauer (⁴):



Naturalmente anche in questo caso si può ammettere la formazione di un prodotto intermedio:



il quale perdendo acqua darebbe origine all'azobenzolo.

(¹) Questi Rendiconti, serie V, vol. 12, II, pag. 529 (1903) e Gazzetta Chimica, vol. 34, II, pagg. 143 e 144 (1909).

(²) Berichte 42, pag. 565 (1906).

(³) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

(⁴) Berliner Berichte XXX (1897), 2548.

Restava quindi da prendersi in esame il derivato della fenilidrazina, la benzolsulfonfenilidrazina:



preparata per la prima volta da Emilio Fischer (¹) ed in seguito, e per altra via, da altri autori.

I dati forniti dalla letteratura ci hanno subito fatto presentire che anche questa sostanza doveva comportarsi in modo analogo; per azione degli alcali dapprima fornisce un sale il quale viene successivamente decomposto con sviluppo di azoto e formazione di benzolo ed acido benzosolfinico. Evidentemente anche in questo caso il termine intermedio:



è dotato di grande instabilità:



e perciò noi cercammo di fissarlo, come a suo tempo avevamo già fatto per la biossiammoniaca, operando la decomposizione in presenza di una aldeide. Impiegando l'aldeide benzoica era da aspettarsi la formazione di benzoilfenilidrazina;



L'esperienza ha confermato la nostra previsione.

La benzolsulfonfenilidrazina venne preparata secondo il metodo di Fischer, facendo reagire sopra una soluzione di fenilidrazina, in etere assoluto, il cloruro dell'acido benzosolfinico. Impiegammo prodotti puri provenienti da Kahlbaum, ed arrivammo ad un prodotto che ha i caratteri di quelli descritti nella letteratura; solamente, il punto di fusione 158° è alquanto più elevato di quello che viene riferito.

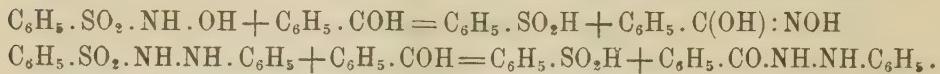
L'analisi però non lascia dubbio sopra la sua identità e purezza.

Il prodotto venne sciolto in alcool insieme a benzaldeide e quindi addizionato di poca potassa; riscaldando lievemente si osserva sviluppo gassoso, finito il quale, per aggiunta di acqua si separa un olio che dopo poco tempo si rapprende in una massa semisolida. Questa, lavata con etere di petrolio, che esporta la benzaldeide ancora inalterata, lascia indietro una massa bianchissima che ha i caratteri e la composizione della benzoilfenilidrazina.

Evidentemente l'azione dell'aldeide benzoica sopra l'acido benzosolfidrossammico e sopra la benzolsulfonfenilidrazina procedono in modo analogo:

(¹) Berliner Berichte VIII (1875), 1007.

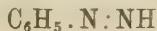
nel primo caso si forma l'acido idrossammico, nel secondo la fenilidrazide (¹):



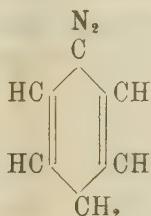
Che il termine intermedio:



possa perdere una molecola di acqua per dare la fenildiimmide:



è poco probabile, perchè una sostanza cui viene attribuita questa formola è stata preparata qualche anno addietro da Vaubel (²) riducendo, in mezzo alcalino, il diazoamminobenzolo. Però la struttura che Vaubel assegna a questo prodotto, non si può ritenere ancora come definitiva e quindi non si può escludere che esso possa avere una costituzione:



analoga a quella dei diazocomposti alifatici.

Ringraziamo il laureando sig. Roberto Ferrero il quale ha eseguito una parte delle esperienze che si riferiscono al presente lavoro.

Chimica. — Sopra la reazione delle aldeidi. Nota del Corrispondente A. ANGELI e del dott. V. CASTELLANA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(¹) Per azione dell'acido benzosolfoidrossammico sopra la benzosolfonfenilidrazina, in mezzo alcalino, si formano piccole quantità di azobenzolo e di un olio che ha i caratteri della diazobenzolimmide. In questa occasione ho potuto osservare che la diazobenzolimmide reagisce facilmente anche sugli indoli e pirroli per dare prodotti che verranno studiati in questo Laboratorio.

A. ANGELI.

(²) Berliner Berichte XXVIII (1900), 1711.

Parassitologia vegetale. — *Sopra una Erisipacea parassita del pesco in rapporto col nuovo oidio delle quercie.* Nota del Socio G. CUBONI e di L. PETRI.

Il giorno 25 febbraio il Direttore della Cattedra Ambulante di Agricoltura di Fermo inviava alla R. Stazione di Patologia Vegetale alcuni rami di pesco affetti da un'alterazione evidentemente di natura crittgamica. Sui rami si notavano di tratto in tratto delle macchie biancastre che si estendevano per la lunghezza di 1 a 2 cm., che esaminate alla lente si riconobbero essere costituite da un micelio bianco foltoso con numerosi periteci. All'esame microscopico si riconobbe trattarsi di *Sphaerotheca*.

Si pensò subito trattarsi della *Sphaerotheca pannosa* Lév., parassita assai frequente allo stato conidiale sulle foglie del pesco e delle rose, più raramente allo stato asciforo.

Dopo pochi giorni, e precisamente il giorno 17 marzo, il Direttore della Cattedra Amb. di Agricoltura di Albano Laziale inviava altri campioni di rami di pesco ugualmente infetti dallo stesso parassita riscontrato a Fermo.

Questa improvvisa comparsa, in due punti d'Italia, di una *Erysiphacea* allo stato asciforo giammai prima riscontrata nè da noi nè da altri nell'Italia Centrale, ci fece nascere il sospetto che non si trattasse della vera *Sphaerotheca pannosa* Lév., ma di qualche nuova specie o varietà.

Il confronto con esemplari della *Sphaerotheca pannosa* (su rami di rosa) gentilmente favoritici dal prof. Pirotta, ha dato questi risultati:

Sphaerotheca pannosa Lév.

Periteci: (ovali, globosi, appendici quasi mancanti spesso del tutto).

$\mu = 105 - 120$ (diametro maggiore).

Aschi: (sessili, ovali).

$\mu = 90 - 111 \asymp 66$.

Ascospore: $\mu = 21 - 27 \asymp 14 - 17$.

Sphaerotheca n. sp. ?

Periteci: (sferici, appendici quasi mancanti, rudimentali).

$\mu = 75 - 90$ (diametro).

Aschi: (sessili, ovali).

$\mu = 48 - 54 \asymp 72 - 84$.

Ascospore: $\mu = 18 - 21 \asymp 13,5 - 15$.

La supposta nuova specie o varietà ci è parso presentare qualche affinità morfologica con la *Sphaerotheca lanestris* Harkn. (Syll. Fung. IX. p. 364), parassita della *Quercus Agrifoliae*.

Questo fatto ci ha fatto nascere il sospetto che la *Sphaerotheca* comparsa improvvisamente sul pesco potesse essere in rapporto col nuovo *Oidio* che nello scorso anno si è diffuso su tutte le quercie in Italia, in Francia, in Germania.

Di questo *Oidio*, che la maggior parte degli Autori opinano essere di

origine americana, nessuno finora è riuscito a trovare con sicurezza la forma ascofora.

Non sarebbe forse possibile che il nuovo *Oidio* sia una specie eteroceria che cioè formi i periteci sopra un'altra specie e che precisamente sia la *Sphaerotheca* da noi riscontrata sul pesco la forma periteciale del nuovo *Oidio* delle quercie? Annunciamo la cosa come un semplice sospetto e siamo i primi a riconoscere che ci mancano finora prove sufficienti per potere assicurare nulla di preciso.

Solamente osserveremo che uno di noi recatosi ad Albano ad esaminare sopra luogo la malattia dei peschi, ha riscontrato che nelle località dove i peschi sono infetti dalla *Sphaerotheca* ivi si trovano anche molte quercie che nello scorso autunno furono invase dall'*Oidio*.

Ci siamo decisi a pubblicare la presente Nota per richiamare l'attenzione dei colleghi sul nostro sospetto ed invitarli a raccogliere osservazioni per risolvere il problema.

Chimica fisica. — Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina⁽¹⁾. Nota del Corrispondente FILIPPO BOTTAZZI e di NOÈ SCALINCI.

VI. — IMBIBIZIONE DELLA LENTE IN SOLUZIONI DI NaCl DI DIVERSA CONCENTRAZIONE.

Prima di esporre i risultati delle ricerche sistematiche, vogliamo riferire quelli dei primi tentativi da noi fatti per vedere come si comporta la lente immersa in soluzioni saline variamente concentrate. Essi sono raccolti nella seguente tabella, la quale dimostra che la lente cristallina aumenta di peso in tutte e tre le soluzioni sperimentate, la cui concentrazione va da un minimo di $0,1\text{ }n$ ($0,58\%$) a un massimo di $0,247\text{ }n$ ($1,45\%$); meno nelle più concentrate, e più nelle meno concentrate, meno velocemente nelle prime e più nelle seconde; ma dopo un tempo sufficientemente lungo, (18, 24, 48 ore ecc.) la lente si trova sempre aumentata di peso nelle soluzioni dette.

TAB. VIII. — *Imbibizione della lente in soluzioni di NaCl.*

Peso della lente normale	g	Soluz. $0,247\text{ }n$		Soluz. $0,166\text{ }n$	Soluz. $0,1\text{ }n$
		1	2		
Peso della lente dopo 3 ore	"	0,504	0,610	0,455	0,606
"	12 "	0,507	--	0,480	--
"	18 "	--	0,628	--	0,712
"	24 "	0,530	0,634	--	0,726
"	48 "	0,546	0,691	0,504	0,747
		--	--	0,528	--

I risultati delle numerose ricerche sistematiche che abbiamo fatte sono raccolti nella Tab. IX. Nella Tab. X si trovano i valori delle variazioni percentuali del peso delle lenti dopo ciascuna delle prime quattro ore (e poi anche dopo la 19, 24 e 28 ora).

⁽¹⁾ Dal Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

TABELLA IX.
Imbibizione della lente in soluzione di NaCl di diversa concentrazione.

Esperimento	Animale	Concentrazione della soluzione	Peso della lente normale in grani	Peso della lente immersa nella soluzione dopo								Aumento o diminuzione percentuale della l. alla fine esperim.	Osservaz. O.H.i		
				11/2 ora	1 ora	1 1/2 ore	2 ore	2 1/2 ore	3 ore	3 1/2 ore	4 ore	18 ore	24 ore	38 ore	
1°	Coniglio id.	Acqua distillata	0,302	—	0,426	—	0,483	—	0,503	—	0,523	—	—	+ 73,10 %	—
2	id.	0,05 % = 0,0008 n	0,295	—	0,429	—	0,467	—	0,524	—	0,556	—	—	+ 88,40 %	—
3	id.	0,10 % = 0,001 n	0,397	—	0,499	—	0,534	—	0,558	—	0,571	—	—	+ 45,91 %	—
4	Cane Coniglio	0,15 % = 0,0026 n	0,480	—	0,545	—	0,578	—	0,601	—	0,600	—	—	+ 25 %	—
5	id.	0,20 % = 0,0034 n	0,476	—	0,553	—	0,584	—	0,604	—	0,610	—	—	+ 31,8 %	—
6	id.	0,25 % = 0,0042 n	0,617	—	0,539	—	0,604	—	0,570	—	0,576	—	—	+ 37 %	—
7	id.	0,30 % = 0,005 n	0,409	—	0,471	—	0,471	—	0,502	—	0,527	—	—	+ 32,3 %	—
8	id.	0,40 % = 0,0120 n	0,385	—	0,486	—	0,459	—	0,474	—	0,479	—	—	+ 28,15 %	—
9	id.	0,50 % = 0,0153 n	0,385	—	0,405	0,418	0,426	0,438	0,446	0,450	0,454	—	—	+ 23,3 %	—
10	id.	0,60 % = 0,0170 n	0,386	—	0,386	—	0,386	—	0,386	—	0,386	—	—	+ 30,4 %	—
11	id.	0,70 % = 0,0170 n	0,386	—	0,386	—	0,386	—	0,386	—	0,386	—	—	+ 26,1 %	—
12	Coniglio	0,85 % = 0,0145 n	0,444	—	0,549	—	0,593	—	0,612	—	0,635	—	—	+ 33 %	—
13	id.	0,90 % = 0,0153 n	0,444	—	0,549	—	0,593	—	0,612	—	0,635	—	—	+ 33,5 %	—
14	id.	1 °/o = 0,0170 n	0,466	0,472	0,468	0,471	0,470	0,473	0,475	0,474	—	—	—	+ 32,9 %	—
15	id.	1 °/o = 0,0170 n	0,466	0,472	0,468	0,471	0,470	0,473	0,475	0,474	—	—	—	+ 18,5 %	—
16	Cane Coniglio	1 °/o = 0,0170 n	0,423	0,431	0,431	0,432	0,433	0,436	0,441	0,439	—	—	—	+ 5,7 %	—
17	id.	1 °/o = 0,0170 n	0,423	0,431	0,431	0,432	0,433	0,436	0,441	0,439	—	—	—	+ 9,8 %	—
18	Cane id.	1 °/o = 0,0170 n	0,423	0,431	0,431	0,432	0,433	0,436	0,441	0,439	—	—	—	+ 6,8 %	—
19	id.	1 °/o = 0,0170 n	0,423	0,431	0,431	0,432	0,433	0,436	0,441	0,439	—	—	—	+ 7,66 %	—
20	id.	1 °/o = 0,0170 n	0,423	0,431	0,431	0,432	0,433	0,436	0,441	0,439	—	—	—	+ 3,7 %	—
21	id.	1 °/o = 0,0170 n	0,423	0,431	0,431	0,432	0,433	0,436	0,441	0,439	—	—	—	+ 1,7 %	—

Seguito TABELLA IX.

Animale Esperimento	Concentrazione della soluzione	Peso della lente immersa nella soluzione dopo												Aumento o diminuzione percentuale della l. alla fine esperim.	
		1/2 ora	1 ora	1 1/2 ore	2 ore	2 1/2 ore	3 ore	3 1/2 ore	4 ore	18 ore	24 ore	28 ore			
22° 23	Cane . . id.	1,15 % = 0,196 n id.	0,268 0,336	0,274 0,340	0,269 0,340	0,272 0,339	0,269 0,338	0,272 0,337	0,273 0,338	—	—	—	—	+ 2 % + 0,59 n	
24 25	id. id.	1,17 % = 0,200 n id.	0,525 0,525	0,533 0,534	0,530 0,532	0,529 0,528	0,530 0,531	0,531 0,526	0,528 0,529	0,529 0,530	0,542 0,546	—	—	+ 3,23 % + 4 %	
26 27	id. id.	1,22 % = 0,208 n id.	0,375 0,470	0,371 0,481	0,369 0,479	0,369 0,489	0,366 0,491	0,366 0,486	0,371 0,485	0,373 0,488	0,374 —	—	—	+ 0,26 % + 3,85 %	
28 29 30	id. id. id.	1,25 % = 0,213 n id. id.	0,381 0,487 0,440	0,381 0,488 0,439	0,376 0,488 0,435	0,377 0,488 0,436	0,378 0,488 0,437	0,378 0,488 0,438	0,376 0,488 0,439	0,376 0,488 0,435	0,373 0,488 0,436	—	—	+ 1,30 % —	
31 32	id. id.	1,35 % = 0,230 n id.	0,560 0,359	0,554 0,358	0,552 0,359	0,552 0,358	0,555 0,358	0,556 0,358	0,556 0,357	0,559 0,358	0,560 0,359	—	—	+ 1,4 % —	
33	id.	1,50 % = 0,258 n	0,517	0,511	0,508	0,508	0,506	0,501	0,505	0,502	0,504	—	—	+ 2,5 %	
34	id.	2 % = 0,341 n	0,383	0,379	0,376	0,374	0,370	0,369	0,367	0,362	0,360	—	—	+ 6,10 %	
35	id.	3 % = 0,512 n	0,444	0,439	0,431	0,433	0,433	0,432	0,432	0,433	—	—	—	+ 2,47 %	
36	id.	5 % = 0,854 n	0,460	0,449	0,442	0,445	0,445	0,441	0,441	0,437	0,438	—	—	+ 4,70 %	
37 38 39	id. id. id.	7 % = 1,196 n 10 % = 1,79 n 14 % = 2,393 n	0,304 0,441 0,305	0,291 0,434 0,295	0,289 0,435 0,293	0,287 0,441 0,293	0,285 0,438 0,293	0,281 0,410 0,298	0,279 0,412 0,297	0,281 0,410 0,298	0,281 0,412 0,303	0,304 0,302 0,319	—	—	+ 4,58 %

TABELLA X.

Variazioni percentuali del peso della lente, dopo ciascuna delle prime quattro ore.

Soluzioni di NaCl	H ₂ O	0,0008 n	0,001 n	0,026 n	0,034 n	0,042 n	0,085 n	0,120 n	0,145 n	0,153 n
Peso della lente normale g	0,295	0,397	0,480	0,336	0,476	0,478	0,409	0,385	0,579	0,308
Aumento o diminuzione percentuale del peso della lente dopo ore	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
1	+ 42,17	+ 25,68	+ 13,54	+ 20,90	+ 16,17	+ 12,97	+ 15,15	+ 8,56	+ 12,78	+ 4,22
2	+ 58, 3	+ 34, 5	+ 20,41	+ 28, 5	+ 22,68	+ 19,24	+ 22,51	+ 13, 7	+ 6,90	+ 4,87
3	+ 77,62	+ 40, 5	+ 25,20	+ 37, 0	+ 26,29	+ 23,22	+ 28,84	+ 15, 8	+ 6,04	+ 5,51
4	+ 88,47	+ 45, 9	+ 25,25	—	+ 28,19	+ 26,10	+ 33, 0	+ 18,05	+ 5,70	+ 6,13
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Seguito TABELLA X.

Soluzioni di NaCl	0,170 n	0,196 n	0,208 n	0,213 n	0,230 n	0,254 n	0,341 n	0,513 n	0,854 n	1,196 n	1,709 n	2,393 n
Peso della lente normale g	0,466	0,336	0,375	0,381	0,389	0,317	0,383	0,444	0,460	0,441	0,304	0,305
Aumento o diminuzione percentuale del peso della lente dopo ore	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	v	z
1	+ 1,20	+ 1,19	- 1, 6	- 1,31	- 1,07	- 1,76	- 1,82	- 2,92	- 3,90	- 4,93	- 1,35	- 4,60
2	+ 1,07	+ 0,30	- 2, 4	- 1,04	- 1,42	- 2,12	- 3,65	- 2,47	- 3,26	- 6,21	- 0,67	- 3,80
3	+ 1,57	+ 0,59	- 1,07	- 1,31	- 1,07	- 2,32	- 4,18	- 2,70	- 4,13	- 7,56	- 0,22	- 2,30
4	+ 1,83	+ 0,30	- 0,27	- 2,10	- 1,18	- 2,51	- 6, 0	- 2,47	- 4,77	- 7,56	0	+ 0,60
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,98	—	+ 4,60
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,65	—	+ 4,90
28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	+ 4,60

Considerando i dati numerici contenuti in queste due tabelle si rilevano i seguenti fatti.

Le concentrazioni delle soluzioni di NaCl da noi adoperate vanno da un minimo di 0,0008 n a un massimo di 2,393 n.

La prima cosa che colpisce, considerando le variazioni percentuali del peso della lente dopo 4 ore, e guardando la fig. 7 in cui esse sono graficamente espresse, è che, anche nella soluzione più diluita ($0,0008n$ NaCl), l'imbibizione della lente è molto minore di quella che essa presenta quando è immersa in acqua distillata. Una minima quantità di cloruro sodico dunque è sufficiente a ostacolare il processo d'imbibizione; così che per la lente naturale l'imbibizione avverrebbe meglio in acqua che in soluzioni saline; contrariamente a quanto Hofmeister (¹) osservò sulla gelatina e sull'agar. Alcune osservazioni da noi fatte ci farebbero sospettare che la presenza di OH^- debba accelerare molto il processo d'imbibizione; ma non avendo finora terminate le ricerche sistematiche sull'azione delle soluzioni alcaline e di altri sali, per ora dobbiamo limitarci a dire che, nella lente, *l'imbibizione avviene più velocemente in H_2O che in soluzioni di NaCl, e che per ciò questo sale, non che agevolare, ostacola il processo d'imbibizione.* Per quanto riguarda il diverso modo di comportarsi della lente in confronto colle lamine di gelatina (vedi appresso), esso è probabilmente dovuto al fatto che la lente è già un gel imbevuto, a un certo grado, con soluzione di NaCl, come può essere in gran parte considerato l'umor acqueo, e all'altro fatto che in questi esperimenti i processi osmotici si accompagnano sempre coi processi d'imbibizione.

Confrontando nel loro insieme tutti i valori percentuali della Tab. IX e guardando la fig. 7 si scorge che, andando dalle soluzioni più diluite alle più concentrate, l'imbibizione mano mano diminuisce, finché nelle ultime, invece di aumento, si osserva diminuzione di peso, cioè disimbibizione della lente, nelle prime quattro ore d'immersione.

Le soluzioni potrebbero essere divise in tre gruppi:

1) Soluzioni estremamente diluite, di concentrazione variabile da $0,0008n$ a $0,120n$, nelle quali in capo a 4 ore la lente presenta un aumento di peso dal 45,91 % al 18,08 %. In queste soluzioni, la lente non subisce alterazioni profonde. Essa si rigonfia e tende ad assumere forma globosa tanto più, quanto più diluita è la soluzione. Nelle soluzioni più diluite, dopo molte ore, talora si osserva che la lente perde un poco della sua lucentezza alla superficie, si opaca leggerissimamente, come quando su un cristallo pulito si condensa un tenue strato di vapor d'acqua. Ma questa alterazione o non invade tutta la superficie della lente, o è precoce e transitoria (apparisce subito dopo l'immersione e poi si dilegua), o è tardiva, e allora non può dirsi che dipenda dalla concentrazione della soluzione, perchè un simile tenue opacamento superficialissimo la lente presenta sempre dopo molte ore, in qualunque delle soluzioni sia immersa.

(¹) Loc. cit. (ved. Nota V).

2) Soluzioni di media concentrazione, da $0,145\text{ n}$ a $0,258\text{ n}$, nelle quali la lente si conserva benissimo e varia poco di peso, potendo aumentare dal $9,8\%$ (nella soluz. $0,145\text{ n}$) al $0,59\%$ (nella soluz. $0,196\text{ n}$), e diminuire dal $0,26\%$ (nella soluz. $0,208\text{ n}$) al $2,5\%$ (nella soluz. $0,258\text{ n}$).

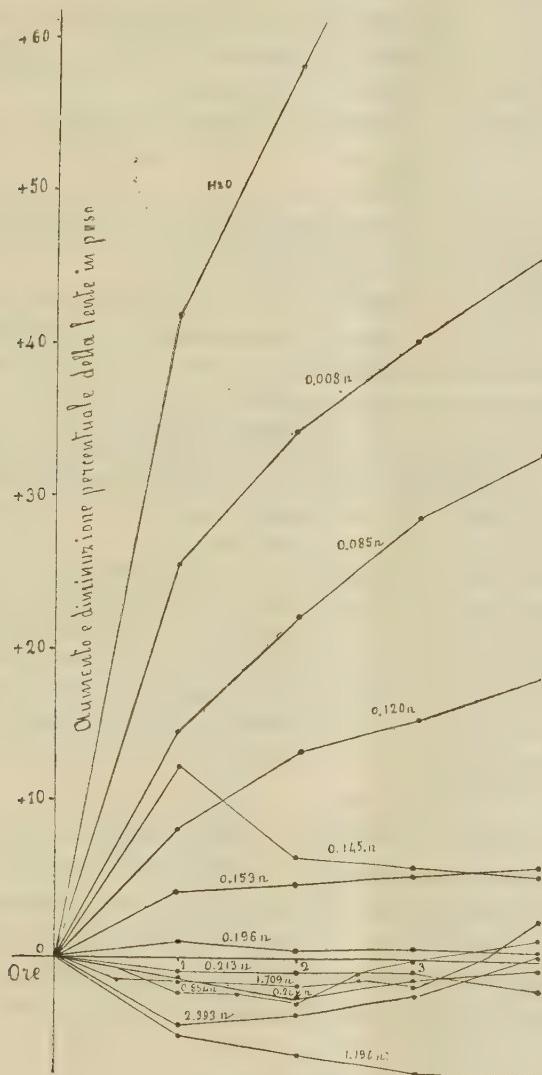


FIG. 7.

Tra queste soluzioni era certamente da cercare quella soluzione nella quale la lente, almeno per 4 ore, non aumentasse né diminuisse di peso.

Dando uno sguardo alle tabelle, troviamo che nella soluzione $0,208\text{ n}$ una delle due lenti diminuì solo del $0,26\%$; nella soluzione $0,213\text{ n}$ una

lente non varì affatto in 4 ore (dopo il minimo trascurabile aumento iniziale di 1 mg), mentre altre due lenti diminuirono l'una del 0,88 % e l'altra del 1,30 %; e finalmente una lente immersa nella soluz. 0,230 n, in capo a 4 ore, presentava l'identico peso iniziale, dopo avere presentato una diminuzione di 1-2 mg.

Una di queste tre soluzioni, quindi, o forse una soluzione corrispondente alla media di queste tre $\left(\frac{0,208n + 0,213n + 0,230n}{3} = 0,2255n \right)$ sarà la « soluzione di equilibrio » per eccellenza (essa corrisponde a una soluzione 13,16 %, ossia 1,3 % circa).

Ricordiamo che Manca e Ovio⁽¹⁾ trovarono per la lente di rana essere « isosmotica » la soluzione 0,135-0,140 n di NaCl (circa 8,04 %), e per la lente di bue essere « isosmotica » la soluzione 12 % (ossia 1,2 %) di NaCl.

Con altro metodo, uno di noi⁽²⁾ già trovò che « la concentrazione osmotica del cristallino di cane è superiore a quella di una soluzione 1,15 % di NaCl ($A = 0^{\circ},731$) e inferiore a quella di una soluzione 1,35 % dello stesso sale ($A = 1^{\circ},00$) », e che come soluzione di concentrazione media poteva ritenersi quella di 1,25 %.

Tutte queste soluzioni sono più concentrate dei liquidi oculari (umor acqueo e humor vitreus)⁽³⁾. Per ciò Leber concluse che la lente è ipertonica rispetto ad ambedue i liquidi

Abbiamo visto che, secondo Leber, la lente immersa nei liquidi oculari aumenta di peso perchè essa sarebbe ipertonica rispetto a loro. Ma le nostre ricerche hanno dimostrato che tale aumento di peso non sempre avviene; e che in una stessa soluzione (p. e., quella 0,208 n degli Esper. 26-27), una lente può diminuire di peso del 0,26 % e un'altra aumentare del 3,85 %. I piccoli aumenti e le piccole diminuzioni di peso della lente, quindi, specialmente quelli che avvengono poco dopo l'immersione, non possono essere tenuti in gran conto. L'aumento di peso osservato da Leber⁽⁴⁾ nella lente di bue, nelle prime 15 ore, fu appena del 0,085-0,1 %, vale a dire piccolissimo, trascurabile: come si può utilizzarlo a conferma dell'ammesso squilibrio di pressione osmotica fra lente e liquidi oculari? Esso divenne maggiore nelle ore successive; ma allora dipendeva, come vedremo, da altre cause.

Frequentemente si osserva che la lente, anche se viene immersa in soluzioni di concentrazione poco differente da quella media 0,225 n, da principio aumenta un poco di peso, e poi conserva per parecchie ore il peso raggiunto nella prima mezz' ora, con qualche lieve variazione, evidentemente dovuta, in parte, a inevitabili cause d'errore inerenti al metodo. Deve necessariamente ammettersi che tale aumento di peso sia effetto di mancanza

(¹) G. Manca e G. Ovio, *Studi intorno alla cataratta artificiale*. Arch. di Oftalmol., ann. V, pp. 112 e 141, 1896-97.

(²) N. Scalinci, *Ricerche fisico-chimiche sulla lente cristallina*. Arch. di Oftalm., ann. XV, pag. 457, 1908.

(³) Ved. Fil. Bottazzi, *Ergebn. d. Physiol.*, VII, Jahrg., pp. 347-349, 1908.
oculari; il che equivale a dire, che per tutta la vita sussisterebbe uno squilibrio osmotico fra lente e i liquidi oculari.

(⁴) Loc. cit., pag. 438.

di equilibrio osmotico fra la lente e la soluzione? Noi crediamo che il fenomeno dipenda da altre cause.

Per quanto rapidamente si asporti la lente dall'occhio, e la si asciughi, alcuni minuti passano fra tali manipolazioni e l'immersione, durante i quali inevitabilmente il cristallino esposto all'aria perde una piccolissima quantità di acqua, perdita che è agevolata sia dall'esposizione all'aria non satura di vapor d'acqua (non abbiamo noi veduto che essa perde acqua anche in uno spazio saturo di vapor d'acqua?), sia dalla pressione che la capsula esercita sul contenuto lenticolare, sia anche dalla suzione che esercita la carta bibula con la quale la si asciuga.

L'aumento di peso che la lente presenta, dunque, nelle condizioni dette sopra, è semplicemente l'espressione del ritorno di essa al normale grado d'imbibizione; e le soluzioni nelle quali la piccola variazione di peso ha luogo non per ciò possono essere considerate come soluzioni ipotoniche, nel senso di Leber, Manca e Ovio, ecc.

Dato questo particolar modo di comportarsi della lente immersa nelle soluzioni di media concentrazione, abbiamo creduto necessario di fare speciali ricerche con una di queste soluzioni, per vedere come si comporta la lente immersa nella medesima per più giorni, e abbiamo scelto la soluzione 0,200 n. I risultati sono contenuti nella Tab. XI.

TAB. XI. — *Imbibizione della lente normale in soluzione 0,2 n NaCl.*

Peso della lente normale	g. 0,400		0,451	0,451
Peso della lente dopo 3 ore	" 0,402	Peso dopo 1/2 ore	0,459	0,460
" 19 "	" 0,400	" 1 "	0,456	0,458
" 24 "	" 0,400	" 1 1/2 "	0,455	0,457
" 47 "	" 0,410	" 2 "	0,456	0,454
" 65 "	" 0,423	" 2 1/2 "	0,456	0,457
" 72 "	" 0,438	" 4 "	0,457	0,452
" 96 "	" 0,452	" 4 1/2 "	0,456	0,451
" 100 "	" 0,458	" 5 1/2 "	0,454	0,452
" 117 "	" 0,464	" 6 1/2 "	0,455	0,453
" 124 "	" 0,463	" 7 1/2 "	0,455	0,455
" 138 "	" 0,472	" 8 1/2 "	0,468	0,456
" 152 "	" 0,481	" 28 "	0,467	0,470
" 161 "	" 0,480	" 29 "	0,468	0,469
" 180 "	" 0,491	" 30 "	0,466	0,471
" 201 "	" 0,514	" 31 "	0,470	0,472
" 228 "	" 0,520	" 32 "	0,470	0,471
" 234 "	" 0,476	" 33 "	0,470	0,476
" 248 "	" 0,477	" 48 "	0,468	0,493
" 258 "	" 0,455	" 50 "	0,468	0,491
—	—	" 54 "	0,481	0,505
—	—	" 56 1/2 "	0,493	0,508
—	—	" 71 1/2 "	0,498	0,523
—	—	" 81 1/2 "	0,500	0,540
—	—	" 95 "	0,505	0,551
—	—	" 102 1/2 "	0,504	0,559
—	—	" 120 "	0,502	0,581
—	—	" 140 "	0,508	0,556
—	—	" 150 "	0,534	0,548
—	—	" 155 "	0,529	—
—	—	" 169 "	0,512	—

Da questi dati numerici risulta evidentemente che nella soluzione $0,2n$ la lente, dopo un tempo maggiore di quel che occorra nelle soluzioni più diluite (dopo 30-40 ore) incomincia e continua a rigonfiarsi per più giorni, per poi di nuovo scemare di peso, probabilmente per diffusione delle sue proteine solubili. È dunque solo nelle prime ore che la lente varia poco di peso, e si mostra pressochè in equilibrio con la soluzione.

Senza dubbio, se invece della soluzione $0,2n$ ne avessimo scelta un'altra di concentrazione poco differente da quella media $0,225n$ avremmo anche osservato variazioni di peso, nelle prime ore (variazioni che sono dovute non solamente alle cause dette sopra, ma anche al fatto che la semplice soluzione di cloruro sodico, anche se isotonica ai liquidi oculari, differisce da questi per la mancanza degli altri sali, principalmente del NaHCO_3), e aumento progressivo di peso dopo molte ore d'immersione.

Pare, infatti, come vedremo appresso, che in ogni soluzione, di qualunque concentrazione essa sia, avviene imbibizione della lente, variando solamente il tempo in cui essa incomincia a divenire cospicua e la velocità con cui ha luogo.

3) Degno di essere in modo speciale considerato è il comportamento della lente nelle soluzioni più concentrate di cloruro sodico: come tali, possono essere tenute le soluzioni $0,341-2,393n$. La lente immersa in queste soluzioni perde nella prima ora da un minimo di 1,35% a un massimo di 4,93% del proprio peso (il minimo non corrisponde alla soluzione meno concentrata, né il massimo alla più concentrata). Dalle tabelle risulta che, in generale, la lente immersa in queste soluzioni, in un primo periodo perde progressivamente di peso e raggiunge più o meno presto il massimo della perdita; in un secondo periodo, la perdita in peso va man mano scemando fino a raggiungere il valore zero, cioè la lente torna al suo peso iniziale; e finalmente in un terzo periodo, la lente aumenta progressivamente di peso.

Ora, è interessante il fatto che *questi tre periodi si svolgono tanto più velocemente, quanto più concentrata è la soluzione*. Alla 4^a ora dall'immersione, la lente nella soluzione $0,854n$ si trovava ancora in periodo di diminuzione di peso; anche in periodo di diminuzione, ma più avanzato, si trovava la lente immersa nella soluzione $1,196n$; la lente immersa nella soluzione $1,709n$, invece, non solo aveva sorpassato il periodo di diminuzione e una parte del periodo di ritorno al peso iniziale, ma già era tornata al peso iniziale, e la lente immersa in soluzione $2,393n$ aveva superato anche questo punto e trovavasi in periodo di aumento oltre il peso iniziale. La lente immersa in soluzione $1,196n$ raggiunse il peso iniziale alla 28^a ora, dopo l'immersione; quella immersa in soluzione $1,709n$ lo raggiunse alla 4^a ora; e quella immersa in soluzione $2,393n$ lo raggiunse fra la 3^a e la 4^a ora (ved. fig. 7). Come si vede, non c'è proporzionalità rigorosa fra la concentrazione della soluzione e la velocità con cui si svolge

il processo: la velocità aumenta assai più rapidamente dell'aumentare della concentrazione.

Non meno degno di nota è il fatto che le diminuzioni di peso che la lente, nello stesso tempo, subisce nelle soluzioni concentrate (10-14 %; 1,709-2,393 n) sono assai piccole in confronto con gli aumenti di peso di essa nelle soluzioni diluite.

Nella fig. 7, le curve soprastanti all'asse delle ascisse si elevano a varia altezza, ma sempre di molto, mentre le curve sottostanti all'asse delle ascisse si abbassano di poco. In altre parole, *la lente è più disposta ad assumere acqua, aumentare di peso e rigonfarsi, che a perdere acqua, diminuire di peso e coartarsi*, quando è immersa in soluzioni variamente concentrate, condizione questa che più di qual siasi altra s'avvicina a quella in cui naturalmente (nei liquidi organici) può avvenire imbibizione o disimbi-
bizione della lente. E pare che in ciò la lente non differisca dagli altri tessuti dell'organismo animale.

I fenomeni visibili che seguono all'immersione della lente in queste soluzioni concentrate sono ormai noti: la lente si opaca, tanto più rapidamente quanto più concentrata è la soluzione; « rapidamente si vanno formando delle chiazze bianche che si estendono sempre più, finchè il cristallino è fortemente raggrinzato ed ha completamente l'aspetto di una goccia di paraffina »⁽¹⁾; alla superficie della lente, si può osservare la comparsa di una figura a λ « formata da linee bianche fortemente opache, attorno alle quali si formano come dei fasci di strie bianche ed opache... »⁽²⁾. Per quanto riguarda l'azione delle soluzioni molto concentrate, « la lente senza capsula si comporta come la lente con capsula »⁽³⁾.

Queste alterazioni corrispondono verosimilmente al periodo di diminuzione del peso della lente.

Rimanendo la lente immersa nelle stesse soluzioni per un tempo maggiore, « scompare lentamente l'opacità e il raggrinzamento della capsula, che va allontanandosi dalla sostanza del cristallino; tra la capsula e il cristallino si raccoglie del liquido che va lentamente aumentando, e facendo gonfiare la capsula; la sostanza del cristallino si mantiene a lungo fortemente raggrinzata » (Manca e Ovio)⁽⁴⁾.

Come si può spiegare, dal punto di vista dei processi osmotici, il ritorno del peso della lente al valore iniziale? Se la capsula non è una membrana semipermeabile, o se cessa di esserlo nelle condizioni sperimentali di cui si parla, il sale si diffonde dall'esterno all'interno della capsula, finchè non siasi stabilito l'equilibrio osmotico fra la soluzione esterna e l'interna. Ma lo stabilirsi dell'equilibrio osmotico non spiega il ritorno del peso della lente al valore iniziale; quando l'equilibrio osmotico è stabilito, non c'è più forza osmotica che spinga liquido entro la lente. E se il ritorno del peso della lente al valore iniziale non può essere spiegato, col sussidio di forze osmotiche, più difficile è poi spiegare l'aumento ulteriore del peso della lente oltre il valore iniziale. Questo au-

(¹) Manca e Ovio, loc. cit., pp. 164-165.

(²) Manca e Ovio, loc. cit., pp. 164-165.

(³) Manca e Ovio, loc. cit., pp. 164-165.

(⁴) Loc. cit., pag. 169.

mento di peso era noto al Leber, il quale dice (1): « In konzentrierteren NaCl-Lösungen folgt auf die anfängliche Abnahme nach einiger Zeit ebenfalls eine Zunahme des Gewichtes, die mehr beträgt als die erstere und ebenfalls mit Abhebung der Kapsel verbunden ist. Dieselbe ist aber viel geringer als die in hypotonischen Lösungen ». Ma egli lo spiega in una maniera affatto arbitraria: « Sie erklärt sich wohl dadurch, dass der Unterschied des NaCl-Gehaltes sich allmählich ausgleicht und dass jetzt der Eiweissgehalt der Linse einen Wassereintritt bewirkt, welcher anfangs durch den Wasserwerlust in Folge der Salz-differenz überkompensiert wurde ». L'esperimento di Deutschnmann, che Leber cita a sostegno della sua spiegazione, ha bisogno di essere confermato.

Come può mai la proteina lenticolare allo stato d'idrogel esercitare una « forza osmotica » così grande? Intanto un accumulo di liquido fra la capsula e il corpo della lente avviene anche, come abbiamo visto, in seguito all'immersione in acqua.

Manca e Ovio (2) lo spiegano « ammettendo che la capsula del cristallino... sia un po' più permeabile... della sostanza del cristallino tanto per l' H_2O che per le sostanze sciolte... »; come si vede, una spiegazione che si risolve in un circuito di parole.

Il problema, dicemmo, è doppio, in verità: perchè la lente nelle soluzioni concentrate aumenta di peso? perchè il liquido si accumula sotto la capsula?

Il ritorno del peso al valore iniziale e l'aumento di esso si spiegano facilmente, se si pensa che, nelle condizioni sperimentali dette, oltre alla forza osmotica agisce la forza d'imbibizione. Sebbene la capsula non sia una membrana semipermeabile, la forza osmotica, che agisce dall'esterno e tende a sottrarre acqua, prevale da prima sulla forza d'imbibizione, che agisce dall'interno e tende ad attrarre soluzione verso la lente.

La risultante di queste due forze antagoniste è da prima una perdita d'acqua con diminuzione di peso da parte della lente. Ma quando l'equilibrio osmotico si è stabilito per diffusione del sale dall'esterno all'interno della capsula, la forza osmotica cessa di agire; ora è la forza d'imbibizione che resta sola in campo; essa porta la soluzione nell'interno della lente, la quale per ciò man mano torna al suo peso iniziale, e poi lo sorpassa, finchè la lente non abbia raggiunto il massimo d'imbibizione nella rispettiva soluzione.

Il ritorno del peso della lente al valore iniziale avviene tanto più presto quanto più concentrata è la soluzione, perchè i processi osmotici tanto più velocemente si svolgono, tanto più presto viene raggiunto l'equilibrio osmotico, dopo di che il processo di imbibizione si svolge senza ostacolo. Propriamente non si tratta d'una successione del processo d'imbibizione al processo osmotico. Tutt'e due i processi s'iniziano nello stesso istante, e decorrono insieme in seguito. Ma in un primo periodo il processo osmotico ha la prevalenza sull'altro, mentre in un secondo periodo è questo che prevale su quello.

E che la lente s'imbeva anche in soluzioni fortemente concentrate non deve far meraviglia. Vuol dire che, da questo punto di vista, la lente immersa in soluzioni relativamente concentrate non differisce essenzialmente dalle lame di gelatina, su cui sperimentò Hofmeister, le quali s'imbevono tanto più quanto più concentrata è la soluzione, fino alla concentrazione 16 %. Se non che qui l'imbibizione diminuisce e decorre più lentamente coll'aumentare della concentrazione; il che dimostra, come dicemmo, che il NaCl, non che agevolare, ostacola e rallenta il processo d'imbibizione.

Rimane ora a spiegare, perchè liquido si accumula fra la capsula e la corticale, e tanto se la lente è immersa in acqua distillata quanto se è immersa in soluzioni molto concentrate (10-14 %). Quest'accumulo di liquido incomincia ad apparire sempre relati-

(1) Loc. cit., pag. 437.

(2) Loc. cit., pag. 169, nota

vamente tardi. Noi crediamo che esso dipenda dalla presenza della capsula elastica, in quanto che essa, quando il turgore della lente raggiunge un certo grado, con la pressione che esercita sul contenuto lenticolare, spreme una parte del liquido, di cui il corpo della lente si è imbevuto. La spremitura incomincia a manifestarsi relativamente tardi, perchè essa avviene tanto più facilmente quanto maggiore è il grado d'imbibizione raggiunto dall'idrogel.

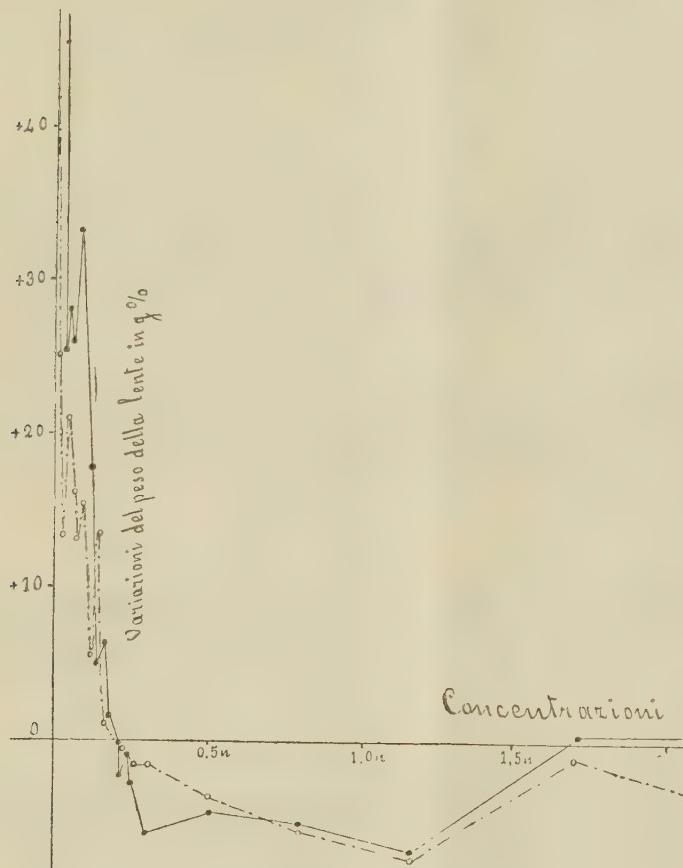


FIG. 8.

Prese due variazioni percentuali del peso della lente, quella alla fine della 1^a ora (linea tratteggiata) e quella alla fine della 4^a ora (linea continua) d'immersione in soluzioni variamente concentrate di NaCl, abbiamo costruito la grafica della fig. 8, la quale dimostra:

1. che l'aumento percentuale del peso della lente è maggiore dopo la 4^a ora che dopo la 1^a ora;
2. che le curve toccano l'asse delle ascisse in corrispondenza della concentrazione 0,2 n;

2. che in soluzioni concentrate le curve decorrono sotto l'asse delle ascisse, per tornare a toccarlo in corrispondenza della concentrazione $1,7n$ (la curva continua);

4. che l'abbassamento delle due curve sotto l'asse delle ascisse è molto minore dell'innalzamento sopra il medesimo;

5. che nelle soluzioni di concentrazione superiore alla $1,7n$ la curva continua torna lentissimamente ad elevarsi sopra l'asse delle ascisse, mentre la curva tratteggiata rimane sotto, pur tendendo ad avvicinarsi all'asse delle ascisse.

Fisica matematica. — *L'influenza di uno strato dielettrico in un campo elettromagnetico e l'equazione delle lame sonore.* Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Corrisp. LEVI-CIVITA.

Matematica. — *Sulle soluzioni fondamentali delle equazioni alle derivate parziali.* Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Socio C. SOMIGLIANA.

Matematica. — *Sulla caratteristica del determinante di una forma di Hermite.* Nota di O. NICOLETTI, presentata dal Socio U. DINI.

Fisica. — *Sui campioni di autoinduzione toroidali, e sul loro profilo di minima resistenza.* Nota del dott. P. BARRECA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Fisica terrestre. — *Importante particolarità nei sismogrammi del R. Osservatorio Geodinamico di Rocca di Papa in occasione dei terremoti Calabri dell'8 settembre 1905 e 28 dicembre 1908.*
Nota di G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

1. È noto come in ogni telesismogramma sogliansi distinguere varie fasi, e precisamente quella dei *primi tremiti preliminari*, attribuiti alle onde elastiche longitudinali dotate della maggiore velocità; quella dei *secondi tremiti preliminari*, attribuiti all'arrivo delle onde elastiche trasversali, o di distorsione, meno veloci; poi la così detta *fase principale*, consistente in onde lente e dotate di una velocità ancor meno considerevole, le quali si credono generalmente dovute ad onde di gravità, e perciò sono dette *gravitazionali*; infine la *fase finale*. A causa della diversa velocità di propagazione, inherente ad ogni specie di onde, la durata dei primi e secondi tremiti preliminari cresce coll'aumentare della distanza dall'epicentro: anzi, basandosi su questo fatto, sono state elaborate formole, più o meno soddisfacenti, per calcolare la distanza dell'epicentro relativo ad un dato telesisma.

È noto pure come si soglia attribuire ai primi tremiti preliminari un periodo oscillatorio relativamente breve, un periodo meno rapido ai secondi tremiti preliminari, ed un periodo, senza paragone più lento, alle onde della fase principale.

2. Ciò premesso, non fu piccola la mia meraviglia nell'osservare che i sismogrammi ottenuti da ambo i microsismografi di Rocca di Papa per la scossa dell'8 settembre 1905, ad una distanza di quasi 450 km. dall'epicentro, avevano cominciato bruscamente con onde lente, al contrario cioè della comune credenza. E non era possibile equivoco di sorta, tanto più che v'era concordanza assai soddisfacente tra i due strumenti, sebbene di diverso tipo. Infatti, l'uno di essi era un microsismografo « Vicentini » (kg. 100, periodo = 2^s.4, ingrandimento = 40, velocità oraria della carta = 30^{cm}, registrazione a nero-fumo), mentre l'altro era un microsismometrografo « Agamennone » (kg. 500, periodo = 4^s.2, ingrandimento = 60, velocità della carta = 70^{cm}, registrazione ad inchiostro).

Or bene, nel 1° strumento la registrazione cominciò con onde lente caratterizzate da un periodo di c. 19^s e sensibilmente crescenti in ampiezza fino ad un forte rinforzo, verificatosi un buon minuto dopo. Alle predette onde lente erano sovrapposte, più o meno sensibili, oscillazioni quasi strumentali.

Il sismogramma del 2° strumento cominciò parimenti, in modo repentino, con una serie di onde lente di c. 16^s di periodo, anch'esse sensibilmente

crescenti in ampiezza fino al rinforzo ben pronunciato verificatosi dopo quasi un minuto; ed anche qui non faceva difetto la sovrapposizione d'altre onde presso a poco strumentali.

3. Si potrebbe tuttavia sospettare che l'inizio della registrazione in questi strumenti fosse avvenuto non già ai primi tremiti preliminari, bensì ad una fase più avanzata; ma neppure questo è ammissibile, come risulta dal buon accordo dell'ora di Rocca di Papa, relativa all'inizio dei sismogrammi, con quelle dei più sicuri Osservatori italiani, e quella di Gottinga riportate qui appresso:

LOCALITÀ	Distanza dall'epicentro (secondo il Rizzo)	Ora del principio (t. m. E. C.)
Messina	Km. 84	2 ^h . 43 ^m . 17 ^s
Catania	" 174	2. 43. 30
Ischia	" 273	2. 43. 47
Rocca di Papa	" 434	2. 44. 0
Padova	" 811	2. 44. 55
Gottinga	" 1492	2. 46. 22

Se poniamo in relazione i dati di Rocca di Papa, Padova e Gottinga con quelli di Messina, vicinissima all'epicentro, troviamo per le onde sismiche le seguenti velocità superficiali, od apparenti, supposte uniformi:

Combinazione	Rocca di Papa — Messina	Km. 8,14	al secondo
"	Padova	— " "	7,42 "
"	Gottinga	— " "	7,61 "

Questi valori sono certamente abbastanza concordanti, se si pensi ad una non lieve incertezza sulla posizione dell'epicentro⁽¹⁾.

Nei confronti precedenti non ho scelto a caso l'Osservatorio di Gottinga, non soltanto perchè il medesimo è uno dei migliori Osservatori esteri, ma perchè il sismogramma che vi si ottenne dal sismografo astatico « Wiechert » (kg. 1200, periodo = 13^s c., ingrandimento = 200 c., velocità della zona = 60^{cm}, registrazione a nerofumo, smorzamento 5:1) comincia appunto

(1) Il Rizzo trovò valori sensibilmente più alti nel suo studio sulla velocità di propagazione del terremoto calabro del 1905 e cioè rispettivamente: km. 9,0 — km. 8,0 — km. 7,8; ma ciò dipese esclusivamente dal fatto che egli effettuò i calcoli unicamente nell'ipotesi che il tempo all'epicentro fosse 2. 43. 12, valore forse troppo alto.

A suo tempo esporrà i risultati definitivi su la velocità di propagazione della scossa dell'8 settembre 1905, basati sulle analisi da me stesso effettuate sopra i sismogrammi originali di tutto il mondo.

con onde lente minime, ma distinte (periodo di 25^s), cui si veggono sovrapposte altre più rapide (¹).

A dir vero, anche in molti altri sismogrammi d'Osservatori italiani ed esteri, si trovano più o meno chiaramente delineate le onde lente in vicinanza più o meno grande del principio della registrazione; ma l'osservazione di Gottinga ha per noi un peso ben più grande, per la notevolissima distanza di questa località dall'epicentro.

4. Questo fatto inaspettato, dell'esistenza cioè di onde lente fin dall'inizio dei telesismogrammi, ha avuto una splendida conferma nell'altra ancor più disastrosa scossa del 28 dicembre 1908.

Infatti, i tracciati dei microsismometrografi di Rocca di Papa (²) furono bruscamente perturbati per l'arrivo di onde lente (gradatamente crescenti in ampiezza e con periodo di 18^s c.), cui erano sovrapposte altre più rapide, ma di periodo pressochè strumentale.

Anche per questa scossa, con epicentro probabile nelle vicinanze di Messina, abbiamo grande accordo tra l'ora di Rocca di Papa e quelle conosciute fino ad ora per i più importanti Osservatori italiani, come si può rilevare dal seguente specchio:

LOCALITÀ	Distanza dall'epicentro supposto a Messina	Ora del principio (t. m. E. C.)
Catania	Km. 85 c.	5 ^h . 20 ^m . 40 ^s (³)
Ischia	" 300 "	5. 21. 15
Rocca di Papa	" 455 "	5. 21. 31 (⁴)
Padova	" 835 "	5. 22. 23

Se anche qui poniamo in relazione i dati orari di Rocca di Papa e Padova con quelli di Catania, vicinissima all'epicentro, troviamo le seguenti velocità apparenti:

Combinazione Rocca di Papa — Catania Km. 7,26 (⁵)
" Padova — " " 7,28

(¹) Queste onde lente attirarono l'attenzione dell'Angenheister, il quale ne parlò espressamente nella sua Memoria: *Seismische Registrierungen in Göttingen im Jahre 1905*.

(²) In quest'occasione non funzionava più il microsismografo « Vicentini », smontato fin dal 1906 e sostituito da un microsismometrografo « Agamennone » (kg. 1500, periodo = 2^s,4, ingrandimento = 150 c., velocità della zona = 60cm, registrazione anerofumo).

(³) Si riferisce alle comp. ti orizz. i del microsismografo « Vicentini » ed è quasi identica a quella ricavata dal grande sismometrografo. L'ora ottenuta dalla comp. vert. del « Vicentini » fu 5. 20. 30.

(⁴) Veramente, si scorge già a 5. 21. 26 il principio d'una microscopica sinuosità sulla sola comp. NW del microsismometrografo di 500 kg., la sola che corrispondesse quasi all'esatta provenienza della scossa.

(⁵) Questo valore non può sensibilmente cambiare, anche se si volesse basare il calcolo sopra le altre due ore alquanto più basse (5. 20. 30, 5. 21. 26) sopra riportate rispettivamente per Catania e Rocca di Papa.

le quali quasi coincidono tra loro, sono in buon accordo con quelle sopra trovate per la scossa del 1905 e stanno a confermare il fatto che il principio della registrazione a Rocca di Papa corrisponde all'arrivo delle stesse onde che han cominciato a perturbare gli strumenti degli altri Osservatori.

5. Può essere interessante calcolare anche la velocità delle onde sismiche che determinarono il 1° rinforzo nei sismogrammi di Rocca di Papa. Il calcolo, semplicissimo (¹), basato sulla velocità già calcolata, inherente alle onde che arrivarono per prime, e sull'intervallo di tempo (²) che trascorse tra gli arrivi delle due specie di onde, fa concludere ai seguenti valori:

Per la scossa del 1905 velocità di Km. 3,68 (³); ora all'epicentro 2^h.43^m.2^s c.
1908 3,46; 5 20 28

La concordanza tra queste due velocità è più che soddisfacente, tenuto conto dell'incerta posizione dell'epicentro, e più di tutto per la difficoltà di determinare l'ora del rinforzo, specialmente per la 1^a scossa. Dal sismogramma di Gottinga, relativo all'8 settembre 1905, vien fuori un valore sensibilmente più alto (km. 4,14), e convien notare che l'ora (2. 49. 6), data per il rinforzo, è nel Bollettino di Gottinga attribuita con incertezza al principio dei così detti *secondi tremiti preliminari*. In cifra tonda possiamo dunque dire che le onde sismiche, che provocarono il 1° rinforzo a Rocca di Papa e Gottinga, avevano una velocità, ridotta già quasi alla metà di quella spettante alle prime onde.

6. Per formarci meglio un'idea delle onde lente che si manifestarono a Rocca di Papa fin dall'inizio dei sismogrammi in entrambe le scosse, con un periodo di c. 18^s e con una velocità da 7 ad 8 km., è interessante calcolarne la lunghezza, la quale risulta di circa 135 km. Si tratta dunque di un'enorme distanza tra cresta e cresta, talchè tre soltanto di siffatte onde quasi già basterebbero per coprire la distanza che intercede tra Rocca di Papa e l'epicentro! Un valore ancor più notevole (km. 190 c.) vien fuori, se si voglia basare il calcolo sopra il periodo di c. 25^s, relativo alle onde lente

(¹) Dette V_1 e V_2 le velocità delle due specie d'onde, T_1 e T_2 le ore del loro arrivo, D la distanza della località dall'epicentro, si ha infatti: $V_2 = \frac{D}{T_2 - T_1 + \frac{D}{V_1}}$ e l'ora all'epicentro $T_1 - \frac{D}{V_1} = T_2 - \frac{D}{V_2}$.

(²) Per la scossa dell'8 settembre 1905 s'ebbe 47^s c. nel microsismometrografo «Agamennone» e 72^s c. nel microsismografo «Vicentini»; in media dunque 60^s c. Per quella del 28 dicembre 1908 s'ebbe concordemente 66^s per entrambi i microsismometri «Agamennone».

(³) Il Rizzo trovò un valore ben più alto (km. 6,6) e da lui riferito alle onde lente, perchè, invece dell'ora comunicatagli (2. 44. 45 c.) per il rinforzo mostratosi nel microsismometrografo «Agamennone», utilizzò l'ora (2. 44. 17), in cui funzionarono i sismoscopi.

visibili nella fase preliminare del sismogramma di Gottinga per la scossa dell' 8 settembre 1905. Starebbe forse ciò a dimostrare che siffatte onde si sono rese realmente più lunghe coll'allontanarsi dal centro di scuotimento? Con l'enorme lunghezza di queste onde lente, che per prime hanno perturbato gli strumenti sismici, fa vivo contrasto la piccolezza dell'inclinazione del suolo prodotta dal loro passaggio a Rocca di Papa.

Così, per la scossa del 1905 la 1^a onda lenta, manifestatasi nel microsismometrografo « Agamennone » di 500 kg., produsse un'inclinazione massima nel suolo di c. 0'',8., a cui ne seguirono altre sempre più notevoli finchè l'ultima, che precedette il rinforzo, produsse un'inclinazione massima di c. 2'',3. Inclinazioni più pronunciate fornì il microsismografo « Vicentini », poichè per la 1^a onda si ottenne già 1'',7 c., e per quella precedente il rinforzo, c. 5''.

Per la scossa del 1908, senza dubbio più intensa, s'ebbero inclinazioni meno insignificanti. Così, nel microsismometrografo di 1500 kg. la 1^a onda produsse già un'inclinazione massima di 2'' c., e l'ultima, antecedente di poco il rinforzo, di 5''.5 c., mentre nell'altro strumento di 500 kg., l'inclinazione iniziale raggiunse 2'',8 c., e l'ultima, precedente il rinforzo, 6'',9 c.

7. Per formarci un'idea approssimata dell'entità della saetta di siffatte onde — cioè del sollevamento od abbassamento massimo, prodotto alternativamente nel suolo al loro passaggio — prendiamo in considerazione soltanto le inclinazioni avutesi nella scossa più intensa del 1908, come quelle che risultano più concordanti nei due strumenti. Siccome l'inclinazione massima, rivelata dai medesimi, variò da 2'' c., a 2'',3 c. per la 1^a onda lenta, con la quale s'inziarono i sismogrammi, si otterrà per la sua saetta un valore da 22 a 24^{cm}, supposto il periodo di 18^s e la velocità di km. 7 $\frac{1}{2}$ al secondo (¹).

Le onde successive andarono poco a poco crescendo; e volendo arrestare il calcolo all'ultima onda che precedè il rinforzo, e per la quale s'ebbero inclinazioni da 5''.3 a 6'',9, si otterrà per la medesima una saetta oscillante da 29 a 36^{cm} nell'ipotesi che il periodo sia rimasto ancora di 18^s, ma che la velocità sia già quasi ridotta alla metà, come sopra s'è visto.

Spetta al prof. G. Vicentini il merito d'aver richiamato l'attenzione sopra queste onde lente fin dal 1894, come dirò in una Nota successiva, nella quale mi propongo di esporre alcune considerazioni sul meccanismo di propagazione delle onde sismiche.

(¹) La formula adoperata per il calcolo della saetta è $\frac{L}{2\pi} \operatorname{tg} i$, dove L è la lunghezza totale dell'onda ed i l'inclinazione massima del suolo.

Fisica terrestre. — *Alcune considerazioni sul meccanismo di propagazione delle onde sismiche.* Nota di G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Meteorologia. — *Gli Osservatori del Monte Rosa in rapporto al servizio meteorologico.* Nota del dott. CAMILLO ALESSANDRI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. *Generalità* (¹). — Il sistema di osservatori del Monte Rosa comprende attualmente quattro stazioni: una stazione di base ad Alagna Valsesia (m. 1205); due stazioni intermedie, di cui l'una al colle di Valdobbia (m. 2548) e l'altra al colle d'Olen (m. 3000); una stazione di vetta, nella capanna « Regina Margherita », sulla sommità della Sygnalkuppe o Punta Gnifetti, a 4560 metri sul livello del mare.

La stazione di Alagna e quella del colle di Valdobbia sono permanenti, e cioè vi si compiono osservazioni meteorologiche tutto l'anno; le altre due, invece, non sono tenute in funzione che durante i mesi estivi, e più che osservatori nel senso ordinario della parola, vanno considerate come laboratori per ricerche e per studi speciali di meteorologia e di fisica terrestre non aventi carattere di continuità.

2. *Comunicazioni.* — La trasmissione delle notizie urgenti dalle stazioni superiori alla stazione di base, viene attualmente effettuata mediante colombi viaggiatori, di cui è stato fatto un piccolo allevamento ad Alagna. Per l'iniziativa di S. E. l'on. Michele Bertetti, già Sottosegretario di Stato per le Poste e i Telegrafi, si spera, quanto prima, di poter congiungere i diversi osservatori del Monte Rosa mediante una linea telefonica.

3. *Misura del tempo.* — Se la conoscenza esatta dell'ora è sempre condizione di grande importanza per la giusta interpretazione dei fenomeni naturali, lo è evidentemente ancor di più quando, come nel caso nostro, si tratti di mettere fra loro in relazione fenomeni simultaneamente osservati in diverse stazioni. A telefono ultimato, il problema potrà esser facilmente

(¹) Cfr. C. Alessandri, *Campagna meteorologica del 1904 al R. Osservatorio Regina Margherita*, Mem. R. Ist. Lomb., vol. XX, XI, serie III, anno 1905; *Capanna Osservatorio Regina Margherita sul Monte Rosa*, Bollettino della Società Geografica Italiana, fasc. VII, 1906; *Les observatoires du Mont-Rose*, Bulletin de la Société Astronomique de France, Février, 1906, pag. 57.

e completamente risolto ; ma pel momento bisogna ingegnarsi in altro modo ed ecco come si procede : — Mediante osservazioni di altezze corrispondenti di sole, fatte col teodolite, si rettifica, al principio della stagione, il cronometro della stazione di Alagna ; — si seguono poi le piccole variazioni che in questo via via si producono, osservando gli istanti dei successivi passaggi di una stella (α di Orione) al reticolo di un cannocchiale, fissato solidamente su di una robusta mensola a muro ; — l'ora del cronometro di Alagna viene poi trasmessa alle altre stazioni mediante razzi lanciati durante la notte ad ore prestabilite.

4. *Stazione di Alagna Valsesia* (Latitudine nord, $45^{\circ}51'15''$. Longitudine est da Greenwich, $0^{\text{h}}18^{\text{m}}44^{\text{s}},7$. Altitudine sul mare, 1205 metri). — Le osservazioni meteorologiche vi vengono fatte tutto l'anno mediante registratori Richard giornalieri grande modello, quotidianamente controllati per confronto con strumenti a lettura diretta. L'impianto di questa stazione venne iniziato nel 1906 e si imponeva, non solo, per compiervi osservazioni simultanee a quelle delle stazioni superiori, ma per potervi attendere con un certo agio alla organizzazione delle spedizioni alla vetta, e per servire, in certo modo, come base d'operazione pel funzionamento dell'osservatorio « Regina Margherita ». Oltre a locali per deposito e per abitazione, vi si trova un laboratorio fisico-mecchanico per le ricerche sperimentalistiche e per le riparazioni agli strumenti; una camera oscura per gli sviluppi fotografici e la colombaia pei piccioni viaggiatori.

5. *Stazione del Colle di Valdobbia* (Latitudine nord, $45^{\circ}47'$. Longitudine est da Greenwich, $31^{\text{m}},27^{\text{s}}$. Altitudine sul livello del mare, 2548 metri). — La stazione meteorologica del colle di Valdobbia è abbastanza antica, essendovi stata fondata dal Padre Denza fin dal 1872; ma in questi ultimi tempi era assai decaduta. Nel 1906 noi vi portammo dei registratori meteorologici di Richard (termometro, barometro e igrometro), affidandone la sorveglianza ai custodi dell'ospizio che ivi si trova, e così d'ora in poi le osservazioni, oltreché più complete, riesciranno assai più attendibili. Il rior dinamento di questa alta stazione era opportuno, anche perchè, con una spesa relativamente piccola, vi si potranno raccogliere buone osservazioni meteorologiche anche durante l'inverno, quando per ragione di economia, non è possibile tener in funzione la stazione del Colle d'Olen che pur trovasi ad altitudine poco maggiore.

6. *Stazione del Colle d'Olen* (Latitudine nord, $45^{\circ}52'28''$. Longitudine est da Greenwich, $31^{\text{m}},29^{\text{s}},6$. Altitudine sul mare, 3000 metri). — Questa stazione trovasi presso l'Istituto di Fisiologia « Angelo Mosso » sorto al Colle d'Olen in questi ultimi anni per l'iniziativa e la mirabile intraprendenza dell'illustre scienziato, di cui porta il nome. Durante l'estate, vi si fanno osservazioni meteorologiche complete, e durante l'inverno, le sole misure della pressione atmosferica, mediante un barometro registratore a lungo corso.

7. *Stazione della Capanna «Regina Margherita»* (Latitudine nord, 45°,51',15". Longitudine est da Greenwich, 31°,44',7. Altitudine sul livello del mare, 4560 metri). — A) *Pressione atmosferica*. Le misure della pressione atmosferica, richiedendo l'uso di strumenti tenuti completamente al riparo, possono esser fatte altrettanto bene alla capanna «Regina Margherita», che al piano; ed anche l'impianto a quell'altezza di un barometro registratore a lungo corso atto a funzionare da sè quando l'osservatorio rimane chiuso e abbandonato, potrà esser fatto senza eccessive difficoltà, non essendo sostanzialmente lassù le condizioni diverse, nell'interno dell'edificio, da quelle che si hanno al colle d'Olen, dove il registratore a lungo corso funziona egregiamente. Fino ad ora, però, le osservazioni non vennero fatte che durante i mesi estivi, dal 15 luglio al 15 settembre, e si usarono a tal uopo i seguenti strumenti:

- a) un termobarometro con serie di termometri ipsometrici divisi in 1/100 di grado;
- b) un barometro a mercurio di Fortin;
- c) un barometro metallico registratore Richard;
- d) uno statoscopio registratore Richard.

Col termobarometro venne anzitutto determinata la correzione costante del Fortin, non potendosi ritenere valida quella che ne era stata fatta in basso, prima che lo strumento venisse portato al Monte Rosa. Sulle indicazioni (corrette) del Fortin, venne poi tenuto giornalmente rettificato il registratore Richard. Il cilindro di questo fa un giro in una settimana; la giornata viene rappresentata da una lunghezza di 55 mm., e le altezze mercuriali risultano raddoppiate (e cioè un mm. di mercurio è rappresentato da due mm. sulla zona del registratore); possono quindi stimarsi con facilità, nel diagramma, i 1/10 di mm. di mercurio.

Lo statoscopio venne usato per lo studio delle rapide variazioni della pressione atmosferica che, a quell'altezza, si presentano in modo molto pronunciato durante i temporali, tanto che spesso, nel volgere di pochi secondi, la pressione subisce variazioni di parecchi mm. di mercurio. Niente di paragonabile si osserva in basso.

B) *Stato igrometrico dell'aria*. Negli anni 1904, 1905 e 1906, le misure dell'umidità dell'aria vennero fatte (quando il tempo lo consentiva) mediante uno psicometro ad aspirazione di Assmann. Nel 1907 e nel 1908 invece, mediante un igrometro a cappello registratore Richard, a carica giornaliera, tenuto in un riparo fissato sulla terrazza dell'osservatorio e costituito da una specie di armadio a doppia parete a persiana, con una apertura verso nord protetta da una finissima rete metallica. Naturalmente, durante le grandi tormente, il nevischio entra nel riparo; ma, non appena le condizioni del tempo lo consentono, il registratore viene ripulito, ricontrallato e rimesso a posto. Nei diagrammi, un'ora è rappresentata da 15 mm.,

e ad un grado di umidità relativa (zero rappresenta siccità completa e cento umidità massima) corrisponde uno spostamento verticale nella penna di 2 mm.; dimodochè il tempo può avversi con l'esattezza del minuto primo e il grado di umidità, con assai notevole precisione. La rettificazione dello strumento veniva fatta di tempo in tempo, per confronto con un igrometro ad appannamento di Chistoni, operando nell'interno dell'osservatorio perchè più sicura risultasse la misura.

C) *Velocità del vento.* La velocità del vento venne studiata mediante un anemometro registratore di Richard a diagrammi giornalieri. L'impianto razionale di questo strumento non potè essere eseguito se non nel 1906 (24 agosto), e da allora in poi, le osservazioni furono fatte sempre regolarmente. Lo strumento è del tipo a mulinello di Robinson a trasmissione meccanica, e la registrazione avviene nel modo seguente: un meccanismo di orologeria imprime una rotazione uniforme ad un cilindro verticale di 9 cm. di diametro, su cui è tesa una carta, facendogli compiere un giro intero in 24 ore: sulla zona, una penna con inchiostro speciale, traccia il diagramma del vento, sollevandosi di quantità proporzionali al numero dei giri compiuti dal mulinello, e quindi, alla velocità del vento. La penna, giunta alla sommità della zona (il che avviene ad ogni cento chilometri), automaticamente ricade, per poi ricominciare la salita. Il diagramma che se ne ottiene sarebbe tale da consentire di dedurne la velocità media oraria del vento in ettometri; ma tanta precisione, per le ragioni che diremo, sarebbe illusoria, e quindi noi ci limitammo, nello spoglio dei diagrammi, ad esprimere la velocità media del vento in chilometri all'ora. Dicemmo che una esattezza maggiore sarebbe illusoria. E in vero: il mulinello di Robinson, come è noto, non è sensibile se non alla componente orizzontale del vento. Ora, alla Capanna Margherita, il vento spirava invece, generalmente, con direzione fortemente inclinata all'orizzonte. Di più l'anemometro a mulinello, per la sua inerzia, ci rappresenta il vento come un flusso continuo e sensibilmente costante. Invece, ben lungi dall'essere tale, il vento, all'altezza del Monte Rosa, si presenta come una serie di colpi di intensità variabilissima divisi da intervalli di calma assoluta, o almeno quasi assoluta. Questo carattere ondulatorio del vento alle grandi altezze, già si rivela in modo non dubbio ai nostri sensi, ma può poi essere studiato assai bene nei suoi particolari con lo statoscopio. Questo strumento consta, come è noto, di una specie di manometro differenziale, ed agisce in sostanza come un barometro di grandissima prontezza e di grandissima sensibilità. Il diagramma rimane scritto sopra una striscia di carta, in modo perfettamente analogo a quanto succede negli ordinari barometri registratori di Richard.

Mettendo in azione lo statoscopio alla Capanna Margherita durante i temporali (e spesso anche con cielo sereno) si osserva quanto segue. Prima ancora che l'orecchio avverte il vento, la penna dello strumento incomincia

ad abbassarsi accennando ad una diminuzione della pressione. Poi, subito dopo s'incomincia a sentire il vento, e, quanto più questo vien forte, tanto più la penna si abbassa. Al cadere del vento invece, la penna risale e continua a risalire ancora per qualche istante dopo che il vento è cessato. Il fenomeno dura, complessivamente, dai 15 ai 20 secondi, per poi ricominciare nello stesso modo continuando così, talora, per giorni e settimane intere. Sono delle vere e proprie gigantesche pulsazioni dell'atmosfera, o meglio delle specie di ondate che ricordano assai da vicino il moto ondoso del mare. L'abbassamento della penna è talora di parecchi centimetri (corrispondenti ad una variazione di parecchi millimetri di mercurio) nel volgere di pochi secondi. I diagrammi che si ottengono si presentano identici anche quando lo strumento sia tenuto all'aperto, e ciò fa escludere l'ipotesi che il fenomeno sia dovuto ad una rarefazione, che si produca in modo analogo a quanto si osserva nell'aspiratore idrodinamico o nel tubo di Pitot.

Secondo il Vallot, che fece sulla vetta del Monte Bianco osservazioni analoghe alle nostre sul Monte Rosa, le oscillazioni repentine del barometro sarebbero dovute al passaggio di vortici nell'alta atmosfera. Ritorneremo a suo tempo su questo interessante argomento. Basti qui l'averlo accennato, per dare un'idea del modo speciale con cui il vento si presenta lassù, e di quanto siano imperfette le indicazioni che di esso ci fornisce l'anemometro a mulinello.

D) **Direzione del vento.** Venne questa studiata mediante un anemoscopio registratore di Richard a zona giornaliera. Come l'anemometro così pure l'anemoscopio non potè essere installato regolarmente alla Capanna Margherita se non nell'agosto del 1906. Per ovviare all'inconveniente lamentato negli anni precedenti (¹) e cioè che la banderuola, sotto l'impulso delle raffiche, anzichè orientarsi secondo il vento, si metteva a girare a guisa di anemometro, si ricorre ora all'artificio di tener frenata l'asta di trasmissione dello strumento con un morsetto di legno.

E) **Temperatura dell'aria.** Lo studio più importante (meteorologicamente parlando) e nello stesso tempo quello che presentò le maggiori difficoltà al Monte Rosa, è lo studio della temperatura dell'aria. Come già si ebbe occasione di esporre (²), fin dai primi momenti si manifestò l'impossibilità di eseguire alla Capanna Margherita delle misure sistematiche della temperatura dell'aria per mezzo dell'ordinario termometro a lettura diretta. Si imponeva perciò o di ideare degli strumenti nuovi adatti a quel clima, i quali consentissero la determinazione della temperatura dell'aria esterna senza obbligare l'osservatore ad uscire all'aperto, o valersi di oppor-

(¹) Cfr. C. Alessandri, *Campagna meteorologica nel 1904 al M. R. Mem. Istit. Lomb., ecc. (v. sopra)*, pag. 176.

(²) Cfr. *Campagna meteorologica, ecc.* pag. 173.

tuni registratori. Già venne parlato (¹) del tentativo fatto di dedurre le variazioni di temperatura dell'aria dalle variazioni di resistenza elettrica di un filo di platino teso sulla terrazza dell'Osservatorio, e delle ragioni per cui questo tentativo dovette essere abbandonato. Un secondo esperimento venne fatto durante l'estate del 1905 mediante uno speciale termometro bimetallico (²). Ma questo, mentre aveva funzionato in modo assai soddisfacente in piano, indicava invece generalmente alla Capanna Margherita temperature inferiori al vero, probabilmente perchè, ricoprendosi la parte esterna dello strumento di un velo di ghiaccio nei momenti di massimo vento (e quindi di minor pressione, e conseguentemente di soprassaturazione dell'aria) ed evaporando poi questo, la temperatura dello strumento si abbassava al disotto di quella dell'aria, precisamente come avviene nel termometro bagnato dello psicometro. Il problema venne finalmente risolto in modo soddisfacente nel 1907, usandovisi un termometro registratore Richard giornaliero di grande modello, rinchiuso nel riparo meteorico di cui si è accennato parlando dell'umidità dell'aria. Nei giorni sereni, così disposte le cose, le registrazioni procedono in modo perfettamente soddisfacente e solo occorre che il personale dell'Osservatorio sia pronto ad intervenire, quando, nei giorni di tormenta, il nevischio entra nel riparo meteorico raggiungendo il registratore. Nei diagrammi, un'ora è rappresentata da 15^{mm} e ad una variazione di un grado nella temperatura dell'aria, corrisponde uno spostamento verticale di 4^{mm} nella penna di modo che possono con sicurezza stimarsi i 1/10 di grado e il tempo può avversi colla esattezza del minuto primo.

Rimaneva ancora completamente insoluta la questione della misura della temperatura dell'aria alla sommità del Monte Rosa nei mesi invernali quando quell'osservatorio è chiuso e disabitato. Convinti ormai dell'estrema difficoltà, se non dell'assoluta impossibilità, di risolvere codesto problema affrontandolo direttamente, ci sforzammo di raggiungere lo scopo procedendo per via indiretta, e ci lusinghiamo di esservi riusciti in base ai seguenti concetti:

Consideriamo la colonna d'aria verticale di sezione unitaria avente la base ad Alagna e che sia superiormente limitata dalla superficie di livello che passa per la Capanna Regina Margherita, e supponiamo inoltre:

a) che tale aria sia in equilibrio;

b) che la temperatura di essa decresca uniformemente coll'aumentare dell'altezza.

Queste due ultime condizioni non saranno in generale verificate in un dato istante; ma tali potranno supporsi quando, anzichè i valori istantanei, si considerino i valori *medi giornalieri*.

(¹) Loc. cit., pp. 173-174.

(²) Loc. cit., pag. 174.

Posto ciò è evidente che il peso di tale colonna d'aria dovrà essere una funzione delle condizioni meteorologiche agli estremi di essa, e che, nota la forma di tale funzione, dalla conoscenza di alcuni di questi elementi, potranno dedursi i rimanenti.

Seguendo un tale ordine d'idee; partendo dalla nota equazione di Laplace relativa al calcolo delle altezze col barometro, e osservando che la tensione media del vapore acqueo alla Capanna Margherita è, generalmente, assai vicina all'unità, pervenimmo alla seguente formola, la quale permette di calcolare la temperatura dell'aria all'altezza del Monte Rosa, nota la temperatura, la pressione e l'umidità ad Alagna e la sola pressione barometrica alla vetta:

$$(I) \quad t = 2 \left\{ 49.7994 \times \frac{1}{\log B - \log b} - 273 - 51.36 \left(\frac{F}{B} + \frac{1}{b} \right) \right\} - T$$

dove

t = temperatura dell'aria alla Capanna Margherita

b = pressione barometrica " " "

T = temperatura dell'aria ad Alagna

B = pressione barometrica ad "

F = tensione del vapore acqueo ad Alagna.

La formola (I) applicata alle misure da noi ottenute nell'estate del 1908 al Monte Rosa, si dimostrò perfettamente adatta allo scopo avendoci condotto a valori calcolati della temperatura media giornaliera dell'aria alla Capanna Margherita in ottimo accordo con quelli direttamente ivi ottenuti col registratore Richard (la differenza tra i valori calcolati essendo in generale inferiore a 1 grado).

Noi potremo quindi affermare di aver raggiunto lo scopo che ci eravamo proposti, assumendo la direzione del servizio meteorologico del Monte Rrsa (e cioè quello di far conoscere l'andamento diurno ed annuo dei principali elementi meteorologici alla vetta del Monte Rosa) quando avremo attuato il seguente programma che riteniamo perfettamente realizzabile e che già in buona parte è stato effettuato:

a) Stabilire ad Alagna (e cioè ai piedi del Monte Rosa) e al colle di Valdobbia (per controllo) due stazioni meteorologiche permanenti nelle quali si facciano osservazioni meteorologiche ben sicure e complete durante l'intero anno;

b) provvedere ad un funzionamento veramente completo della stazione alla Capanna Regina Margherita, con registratori giornalieri di tutti gli elementi meteorologici, quotidianamente sorvegliandoli e rettificandoli per confronto con strumenti a lettura diretta. nei soli mesi estivi, ma nello stesso tempo impiantarvi e tenervi in funzione tutto l'anno, un barometro

registratore a lungo corso, deducendo poi col calcolo per mezzo della formula (I) dai valori della pressione barometrica alla Capanna Regina Margherita e dei corrispondenti valori ad Alagna della pressione della temperatura della tensione del vapore acqueo, i valori della temperatura dominante nella libera atmosfera all'altezza della sommità del Monte Rosa.

Fisica. — Disposizione semplificata per determinare l'indice di rifrazione al microscopio. Nota dell'ing. ENRICO CLERICI, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

In una Nota pubblicata in questi Rendiconti⁽¹⁾ ho indicato un modo abbastanza semplice per determinare al microscopio l'indice di rifrazione con approssimazione sufficiente per le ricerche mineralogiche e petrografiche correnti.

La disposizione pratica è costituita da un portaoggetti con cella cilindrica, al cui fondo è fissato un piccolo prisma di vetro. Si fa collimare con un filo della crociera dell'oculare l'immagine di una riga tracciata sul portaoggetti sotto il prisma e si misura, servendosi del tamburo graduato del tavolino traslatore, lo spostamento che essa subisce per l'interposizione del prisma di liquido che si viene a formare quando si è riempita di liquido la cella e vi si pone sopra un vetrino coprioggetti.

Prendendo per ascisse gli spostamenti che si hanno con diversi liquidi, il cui indice sia noto, e per ordinate gli indici corrispondenti, si traccia, per una volta tanto, una curva colla quale si potrà conoscere l'indice di un liquido qualsiasi riportandovi lo spostamento che esso produce, letto sul tamburo graduato.

Avendo sperimentato, per altra ricerca, un gran numero di liquidi, mi è occorso di introdurre alcune modificazioni che ritengo non prive di interesse e che danno al metodo maggiore speditezza e possibilità di più largo impiego.

La fig. 1 indica, in sezione ed in pianta, parte di un portaoggetti secondo la disposizione descritta nella citata Nota. L'asse del prisma è parallelo, per quanto è possibile, alla riga verticale che, a cella vuota, appare spostata verso lo spigolo rifrangente. La riga orizzontale si fa collimare col l'altro filo della crociera per l'esatta misura dello spostamento. Se il liquido ha forte dispersione è utile fare la determinazione alla luce di una lampada ad alcool salato.

(1) Vol. XVI, serie 5^a, 1^o sem., fasc. 6^o, pag. 336, seduta 3 marzo 1907: *Sulla determinazione dell'indice di rifrazione al microscopio.*

La prima modificazione è diretta ad eliminare la squadretta d'appoggio che era necessaria ad assicurare al portaoggetti la posizione iniziale dalla quale si comincia a contare lo spostamento dell'immagine della riga.

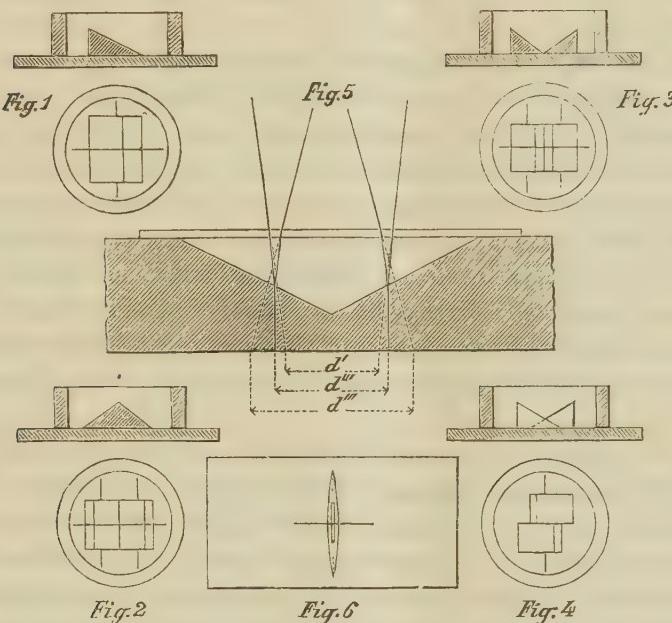
Tracciando sul portaoggetti un'altra riga parallela alla prima e fissando su questa un altro prisma in modo che la faccia verticale dell'uno stia a contatto con quella dell'altro, gli spostamenti che subirà l'immagine della riga sottostante ad uno dei prismi, avverranno in senso opposto a quelli della riga sottostante all'altro. Però in pratica ai due prismi si sostituisce un prisma a sezione isoscele, o prossimamente isoscele (fig. 2). Si misura, girando il tamburo, la distanza delle immagini delle due righe, facendole collimare una dopo l'altra col filo di crociera. Questa distanza varierà a seconda dell'indice dei diversi liquidi coi quali si riempie la cella. Dimodochè, con una serie di liquidi d'indice noto, si potrà costruire la curva, oppure una tabella numerica, in cui a ciascun valore della detta distanza corrisponde un valore dell'indice. In questo modo si fa a meno della squadretta d'appoggio, che, nella disposizione primitiva, serviva a stabilire la posizione iniziale del portaoggetti e, quel che più importa, si è aumentata la sensibilità del metodo.

Ai due prismi poc'anzi indicati si può dare altra disposizione, cioè metterli a contatto per lo spigolo rifrangente invece che per la faccia verticale (fig. 3). Anche in questo caso lo spostamento dell'immagine della riga avviene nell'uno in senso contrario a quello dell'altro e, se i due prismi sono bene aggiustati ed hanno lo stesso angolo di rifrangenza e lo stesso indice, gli spostamenti sono simmetrici rispetto allo spigolo pel quale si toccano. Però se le accennate condizioni non sono soddisfatte, tale simmetria non può verificarsi; il che peraltro non reca pregiudizio, poichè la sensibilità del metodo è aumentata come nel caso precedente.

I due prismi possono pure essere disposti uno a fianco dell'altro (fig. 4). In questo caso basta tracciare sul portaoggetti una sola riga. Essa apparirà interrotta alla giunzione dei due prismi, che si potrà far collimare con l'altro filo della crociera, e le due parti risulteranno tanto più slontanate una dall'altra quanto maggiore sarà la differenza fra l'indice del liquido che riempie la cella e l'indice del vetro con cui sono fatti i prismi. Tale spostamento si riduce a zero quando gli indici sono uguali.

Come i due prismi quando stanno a contatto per la faccia verticale possono essere, in pratica, sostituiti da un unico prisma, così nel caso dei prismi a contatto per lo spigolo rifrangente si può sostituire loro un pezzo equivalente che faccia corpo col portaoggetti stesso. A tale scopo basta praticare sul portaoggetti una scanalatura con sezione trasversale a V. Questa modificazione, rappresentata in sezione ed ingrandita nella fig. 5, non presenta difficoltà costruttive ed offre il grande vantaggio di non richiedere l'incollatura dei prismi e dell'anello per formare la cella, perchè la scanalatura così fatta costituisce nello stesso tempo e la cella e i prismi.

In grazia della aumentata sensibilità può anche bastare una scanalatura non molto larga, per es. 3 a 4 millimetri, nè molto profonda, 1 a 2 mm.; ed allora è sufficiente anche una sola goccia di liquido. Quando si pone il liquido nella incavatura e si applica il vetrino coprioggetti, si viene a formare un prisma, anzi un *microprisma* di liquido (la cui sezione ha la base in alto ed il vertice rivolto in basso), e non occorre altro che misurare la distanza appa-



rente delle due righe. Queste righe sono tracciate col diamante alla faccia inferiore del portaoggetti, oppure sono ottenute fotograficamente su pellicola al collodio incollata fra due portaoggetti, di cui il superiore provvisto della scanalatura o *microprisma*. Se si vogliono buone misure, occorrono righe bene eseguite e accurata messa a fuoco.

La fig. 6 rappresenta, a metà del vero, un portaoggetti a *microprisma* del formato 68×35 , colle due righe trasversali e la solita riga longitudinale che si deve far collimare con l'altro filo della crociera.

Nella Nota già citata sono riprodotte alcune curve per mostrare il modo come esse variano a seconda dell'indice di rifrazione del prisma di vetro e del suo angolo rifrangente. Tutte le curve hanno un punto di inflessione che si verifica quando l'indice del liquido è uguale a quello del prisma di vetro. In corrispondenza di tale punto le curve presentano un tratto, più

o meno lungo, che praticamente può essere ritenuto rettilineo, specialmente se è basso l'indice del prisma e se l'indice dei liquidi è compreso fra 1,3 e 1,8.

Questa constatazione semplifica la costruzione della curva relativa a ciascun apparecchio: anzi permette di avere facilmente più curve quando si vuol tener conto della temperatura, perchè se ogni curva si riduce ad una retta, pel suo tracciamento bastano due punti e perciò basta servirsi inizialmente di due soli liquidi dei quali si conosca anche la variazione termica dell'indice.

In molti casi uno dei liquidi può essere l'acqua; l'altro sarà scelto in relazione degli indici che si presume di dover determinare.

Nella fig. 5 è indicato l'andamento dei raggi luminosi per due liquidi che avessero per indice rispettivamente 1,30 e 2,00, supposto che quello del vetro del portaoggetti sia 1,50 e che i fianchi dell'incavatura abbiano l'inclinazione di 30° . In essa si vede, come è realmente, che la distanza delle immagini delle righe aumenta col crescere dell'indice del liquido posto nell'incavatura. Costruito il diagramma, dal valore di questa distanza si deduce l'indice cercato. Per un liquido di indice 1,50 il raggio luminoso non subisce deviazione e la distanza apparente d'' è uguale alla vera distanza delle righe.

Con un apparecchio del tipo fig. 3, a cella alta 6-7 mm. e prismi di circa 40° , la distanza apparente delle righe ($t = 15^\circ$) risultò di 225 divisioni del tamburo per l'acqua ($i = 1,333$) e di 278,5 per una soluzione di formiato-malonato di tallio ($i = 1,682$): quindi, ad una differenza di indici di 0,349 corrispondono divisioni 53,5 ossia 0,00652 per divisione. L'ampiezza di una divisione nel mio microscopio (gr. mod. min. Koristka) è tale che anche ad occhio se ne può apprezzare la quarta parte che equivale a 0,00163 nel valore dell'indice.

Con un apparecchio simile a cella di circa 7 mm. e prismi di circa 30° , una divisione corrispondeva a 0,0104 ed il suo quarto a 0,0026.

Un portaoggetti a *microprisma* largo 4 mm., dette 113 divisioni per lo ioduro di metilene ($i = 1,743$) e 83,6 per l'acqua; quindi 0,0139 per ogni divisione e 0,0034 per ogni quarto.

Data la semplicità ⁽¹⁾ e la speditezza del metodo e per il fatto che va sempre più estendendosi l'uso del tavolino traslatore (che del resto per questo

(1) Per la determinazione approssimata dell'indice dei liquidi col metodo dell'immersione, mi sono pure servito d'un altro mezzo che può essere consigliato per la semplicità. Fra i vetri per scopi ottici che fornisce la casa Schott & Genossen di Jena, dando anche gli indici di rifrazione dei medesimi, ne ho scelti alcuni i cui indici non siano molto discosti uno dall'altro. Li ho ridotti in polvere fina e messi in altrettanti tubetti di vetro numerati, con una estremità chiusa e l'altra tirata alla lampada. Inclinando un tubetto si fa cadere una piccolissima quantità della polvere, che contiene, nel liquido e

scopo può essere surrogato da un oculare micrometrico), ritengo che il portafoggetti a *micoprisma* oltre che alle ricerche mineralogiche e petrografiche si presti a più larga applicazione.

Chimica. — *Sui persolfuri di idrogeno* ⁽¹⁾. Nota di G. BRUNI
e A. BORGO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Poco più di un anno fa noi abbiamo presentato alla Accademia una Nota su questo stesso argomento ⁽²⁾. Abbiamo in essa dimostrato che i persolfuri d'idrogeno ricchi in zolfo (da H_2S_5 in su) che si ottengono decomponendo i polisolfuri alcalini e alcalino-terrosi, costituiscono per buona parte veri composti chimici e non soluzioni di zolfo in persolfuri più bassi; infatti essi, sciogliendosi p. es. in bromoformio, non subiscono che una parziale decomposizione con eliminazione di zolfo, mentre rimangono in soluzione molecole che possono arrivare certamente fino a H_2S_7 e ad ogni modo non discendono mai al disotto di H_2S_5 . Questo risultato veniva dedotto dagli abbassamenti del punto di congelamento in bromoformio. Naturalmente, come si osservò fino d'allora, non si può così decidere se invece di avere molecole di un determinato tipo, p. es. H_2S_6 , non si abbiano invece miscele di molecole, parte più ricche e parte più povere in zolfo, p. es. di H_2S_7 e H_2S_5 ; il fatto che lo zolfo dei persolfuri elevati rimane combinato in molecole complesse risulta però dimostrato in modo sicuro.

Nello stesso lavoro noi avevamo tentato di distillare nel vuoto i persolfuri preparati, per vedere di ottenere prodotti definiti contenenti meno zolfo. Noi non riuscimmo in tale intento, come prima di noi non vi era riuscito W. Ramsay ⁽³⁾, né dopo di noi W. Strecker ⁽⁴⁾, avendosi sempre una tumultuosa decomposizione in zolfo e H_2S .

Le difficoltà contro cui noi e questi autori ci eravamo urtati, furono brillantemente superate da I. Bloch e F. Höhn ⁽⁵⁾, mediante un ingegnoso artificio. Essi pensarono che la causa della decomposizione fosse l'alcalinità del vetro dei recipienti, ed operarono in vasi ed in ambiente resi acidi con

si osserva il comportamento della linea di Becke; indi si passa, a seconda dei casi, ad un numero più alto o più basso e così di seguito, dimodochè l'indice del liquido resterà compreso fra quello di due vetri consecutivi della serie.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1907, 2^a sem., 745. Pubblicato più in esteso nella Gazz. chim. ital., 1908, II.

⁽³⁾ Journ. chem. Soc., (2), 12, 857 (1874).

⁽⁴⁾ Berl. Berichte, 41, 1105 (1908).

⁽⁵⁾ Berl. Berichte, 41, I, II, III Mitteil., 1961, 1971, 1975 (1908).

una corrente di acido cloridrico gassoso secco. Poterono così effettuare la distillazione, da cui ottennero il trisolfuro H_2S_3 e successivamente il disolfuro H_2S_2 . Pel trisolfuro questi risultati furono poi confermati da Schenck e Falke (¹), che però non aggiungono nulla di nuovo ai dati B. e H.

Gli interessanti composti isolati da B. e H. non potevano mancare di suscitare il nostro interesse, e noi ci proponemmo di studiarli coi metodi chimico-fisici. Ci ponemmo perciò, fin dallo scorso ottobre, in relazione col dott. I. Bloch, il quale accondiscese gentilmente che queste ricerche sui corpi da lui isolati si facessero nel nostro istituto, del che vivamente lo ringraziamo. Noi abbiamo anzitutto preparato il trisolfuro ed il disolfuro usando lo stesso metodo dei detti autori, e possiamo confermare in tutto le loro indicazioni.

Determinammo poi il peso molecolare di questi due composti in bromoformio, e verificammo che essi corrispondono alle formole H_2S_3 e H_2S_2 , come pel primo di essi avevano già trovato anche Schenck e Falke.

Col trisolfuro da soluzioni aventi le concentrazioni: 1.69, 1.88, 1.14, ottenemmo: $M = 91.1, 94.6, 96.8$, mentre si calcola: $H_2S_3 = 98.2$.

Pel disolfuro da una soluzione di concentrazione 1.22 ottenemmo: $M = 67.1$, mentre si calcola: $H_2S_2 = 66.1$.

Il nostro scopo principale era ora di vedere se, partendo da questi persolfuri bassi, si possa, per aggiunta di zolfo, risalire a quelli più elevati, o se la decomposizione graduale avvenga in un solo senso e non sia invertibile. Le osservazioni di B. e H. rendevano già più verosimile la seconda ipotesi. Infatti, nella Nota dedicata alla discussione teorica (²), Bloch osserva giustamente come il disolfuro ed il trisolfuro non preesistano nei persolfuri più elevati, ma si formino da essi solo all'atto della distillazione; inoltre egli osserva che mentre i persolfuri greggi sono solubili in benzolo, una soluzione dello zolfo nel trisolfuro non lo è, ma lascia depositare zolfo, ciò che, almeno qualitativamente, prova che lo zolfo non si ricombina col trisolfuro. Noi applicammo alla risoluzione di questo problema lo stesso metodo crioscopico già usato nelle precedenti esperienze, seguendo però due diversi procedimenti.

1º METODO. — Ponemmo H_2S_3 e H_2S_2 in contatto con zolfo; quando se ne era sciolta una certa quantità, analizzavamo il liquido ottenuto e determinavamo gli abbassamenti crioscopici in bromoformio, confrontandoli con quelli che si dovevano aspettare se lo zolfo si fosse combinato o semplicemente sciolto nel tri- o nel disolfuro.

Col trisolfuro. Ad una certa quantità di H_2S_3 si aggiunse zolfo (circa 1 atomo per 1 mol. H_2S_3), e si lasciò in contatto alla temperatura ordi-

(¹) Berl. Berichte, 41, 2600 (1908).

(²) IV. Mitteil., loc. cit., pag. 1980.

naria per 48 ore. Dopo questo tempo il zolfo non si era sciolto tutto: il liquido limpido decantato fu analizzato e dimostrò di possedere una composizione corrispondente alla formola empirica $H_2S_{3,5}$.

Gr. 0.3894 di questa sostanza, scolti in gr. 35.59 di bromoformio, diedero un abbassamento $\Delta_1 = 1^{\circ}47$.

Gr. 0.9117, scolti in gr. 35.97 di bromoformio, diedero $\Delta_2 = 3^{\circ}35$.

Pel caso che lo zolfo fosse solo sciolto in H_2S_3 , si calcolano gli abbassamenti: $\Delta_1 = 1.455$ e $\Delta_2 = 3.395$. Diff., — 0.015 e + 0.045.

Se esso fosse combinato, formando un miscuglio di H_2S_4 e H_2S_3 , si calcolerebbe invece: $\Delta_1 = 1.38$ e $\Delta_2 = 3.20$. Diff., — 0.11 e — 0.15.

L'esperienza dimostra dunque che lo zolfo non si è ricombinato.

Con disolfuro. Ad una certa quantità di H_2S_2 si aggiunse zolfo (2 atomi) e si lasciò a sè come sopra. Il liquido decantato aveva la composizione empirica $H_2S_{3,08}$.

Gr. 0.2740 scolti in gr. 31.22 di bromoformio, diedero un abbassamento $\Delta = 1.51$.

Se lo zolfo è puramente sciolto, si calcola $\Delta = 1.42$; se fosse ricombinato $\Delta = 1.26$. L'abbassamento è anche maggiore di quello richiesto dalla prima supposizione: anche qui dunque non si ha traccia di ricombinazione.

2° METODO. — Si scioglievano H_2S_3 e H_2S_2 in bromoformio e si determinavano i punti di congelamento delle soluzioni; ad esse si aggiungeva poi zolfo e si misurava l'abbassamento ulteriore prodotto da questo. Se esso si fosse ricombinato questo ulteriore abbassamento avrebbe dovuto esser nullo o minore assai del calcolato per la molecola S_8 .

Con trisolfuro. In gr. 38.21 di bromoformio si sciolsero gr. 0.7206 di H_2S_3 avendosi un abbassamento di 2.86. Alla soluzione si aggiunsero gr. 0.2348 di zolfo (circa 1 atomo); si ebbe un ulteriore abbassamento $\Delta = 0.32$. Per zolfo sciolto come S_8 si calcola $\Delta = 0.345$.

Con disolfuro. In gr. 31.45 di bromoformio si sciolsero gr. 0.3836 di H_2S_2 avendosi un abbassamento di 2.615. Alla soluzione si aggiunsero gr. 0.2348 di zolfo (circa 1 atomo). Si ebbe un ulteriore abbassamento $\Delta = 0.325$. Per zolfo sciolto come S_8 si calcola $\Delta = 0.34$.

Anche qui non si ha dunque, né pel tri-, né pel disolfuro indizio di ricombinazione, almeno in proporzione sensibile.

Da quanto fu esposto risulta adunque dimostrato che, non solo il trisolfuro per aggiunta di zolfo non rigenera i persolfuri superiori, ma nemmeno il disolfuro rigenera il trisolfuro. La demolizione successiva dei varî persolfuri d'idrogeno:



è dunque una reazione non invertibile. I persolfuri d'idrogeno sono, nelle

condizioni ordinarie di temperatura, composti metastabili, che si possono produrre per reazioni indirette, ma la cui decomposizione una volta iniziata, può procedere per gradi, ma non si può far retrocedere. Accade dunque lo stesso come per il perossido d'idrogeno a temperatura ordinaria. Solo che nello zolfo la tendenza a formare i derivati superiori è maggiore; infatti, per l'ossigeno si conosce solo H_2O_2 ; i perossidi superiori, che dovrebbero corrispondere p. es. ai perossidi di potassio, di rubidio ecc., non solo non si poterono isolare, ma nemmeno si potè dimostrare rigorosamente la loro presenza in soluzione.

Siccome Sabatier (¹) dimostrò che anche i persolfuri d'idrogeno sono composti endotermici è probabile che essi, come H_2O_2 , potranno formarsi stabilmente a temperature molto elevate da H_2S più zolfo.

Nelle esperienze qui descritte, come in quelle appresso indicate, fummo validamente coadiuvati dal dott. M. Amadori, al quale facciamo qui i nostri ringraziamenti.

In una conferenza tenuta nello scorso ottobre in Firenze il prof. Paternò ha rivolto una severa critica al metodo seguito da me e da Borgo nel nostro primo lavoro; tali critiche ha ripetuto in modo anche più aspro in una Nota posteriore pubblicata in questi Rendiconti (1908, 2^o sem., pag. 627). Debbo quindi rispondergli qui colla brevità a cui mi costringe la scarsità dello spazio concesso in questa pubblicazione.

Nella breve risposta che gli feci verbalmente a Firenze, io osservai che il metodo da noi seguito era lo stesso usato da lui con alcuni suoi scolari, per dimostrare l'esistenza in soluzione di polijoduri e simili composti. Il prof. Paternò se la prende con questa mia « affermazione destinata forse a produrre qualche impressione ma tutt'altro che esatta ». Dove sia l'inesattezza non vedo. Il metodo consiste sostanzialmente in questo: Si sciolgono due sostanze od un loro miscuglio in un solvente; dall'abbassamento crioscopico *totale* si calcola il numero delle molecole esistenti nella soluzione e si deduce quindi se le due sostanze siano combinate o solo mescolate. Che questo abbassamento totale si produca sciogliendo le due sostanze una dopo l'altra, come fanno il prof. Paternò e i suoi scolari, o tutte e due assieme, come facevamo noi, non ha evidentemente influenza alcuna sull'essenza del metodo.

Una seconda obbiezione è che la grandezza molecolare S_8 dello zolfo in soluzione non è sufficientemente dimostrata, perchè in vari solventi si hanno notevoli oscillazioni. Ciò che accade in altri solventi non interessa nel caso speciale; per il bromoformio ho già risposto col lavoro fatto eseguire da Borgo e Amadori (²), i quali con 28 determinazioni concordantis-

(¹) Compt. Rend., 91, 53 (1880).

(²) Questi Rendiconti, 1909, 1^o sem., 138.

sime hanno dimostrato l'esattezza della formola S_8 . Anche l'esattezza della costante crioscopica $K = 144$ del bromoformio, determinata nel suo Istituto da Ampola e Manuelli⁽¹⁾, è posta in dubbio dal prof. Paternò. Anche per questo, rinvio alla Nota di Borgo e Amadori; solo dirò che colle zolfo si ha dalle 28 determinazioni succitate una media di 144.1.

Infine il prof. P. per dimostrare la non sufficiente sensibilità del metodo, fa una serie di misure, sciogliendo in bromoformio miscele di zolfo e di solfuro di carbonio, e da una media di nove esperienze calcola un errore medio di — 6.8 %, per gli abbassamenti osservati in confronto dei calcolati. Senonchè nei calcoli del prof. Paternò sono purtroppo sfuggiti alcuni errori di calcolo numerico. Così pei pesi molecolari apparenti:

$$\begin{array}{lll} \text{esper. 4} & M = 98.7 \text{ mentre in realtà è } 78.1; \\ & " 6 " 90.2 " " 86.6. \end{array}$$

E per gli abbassamenti calcolati:

$$\begin{array}{lll} \text{esper. 5} & \Delta = 2^{\circ}.08 \text{ invece di } 1^{\circ}.66; \\ & " 6 " 2.40 " " 2.44. \end{array}$$

Nè si creda che ciò abbia poca influenza. Il penultimo errore da cui risulterebbe una differenza *in meno* di 14 %, è quello che grava più di tutti sulla differenza media di cui sopra. In realtà l'errore di tale esp. 5 è di 4.2 % *in più*.

Ma vi è di più; nelle mie esperienze io non avevo mai abbassamenti superiori a 2 gradi e mezzo; il prof. Paternò calcola invece su esperienze con abbassamenti oltre 4 gradi e mezzo. Togliendo quelle in cui è Δ superiore a 3°, e cioè limitandosi alle esp. 1, 4, 5, 6, 9, 10, 11, si hanno le differenze percentuali rispettivamente: — 7.6, +11.9, +4.2, +1.6, — 3.6, — 6.0, — 9.5 %. Differenza media: — 1.3 %.

Ma io ho voluto anche eseguire una serie di esperienze colle stesse sostanze, sciogliendo però, a differenza del prof. Paternò, CS_2 e zolfo pesati separatamente, il primo in palline, il secondo allo stato solido nel modo consueto; ciò che dà maggiore garanzia di esattezza. Descriverò altrove i particolari sperimentali; dico solo che io presi quasi sempre una proporzione di zolfo assai maggiore, rispetto al CS_2 , di quella usata da Paternò, e ciò per accostarmi di più alle condizioni reali delle mie esperienze coi persolfuri. Ecco ora i risultati sommarii:

(¹) Gazz. chim., 25, II, 91 (1895).

Bromoformio gr.	CS ₂ gr.	Zolfo gr.	Abbassam. totale osservato	Abbassam. totale calcolato	Differenza	Differenza percentuale
30.60	0.3503	0.0689	2.205	2.29	- 0.085	- 3.7 %
30.48	1133	3812	1.365	1.405	- 0.04	- 2.8 "
30.82	1220	4486	1.525	1.57	045	- 2.9 "
30.24	1392	3724	1.52	1.56	04	- 2.5 "
31.46	1218	3962	1.425	1.425	0.00	0.0 "
31.18	0892	4083	1.265	1.275	- 0.01	- 0.7 "
30.98	0876	3118	1.095	1.10	005	- 0.4 "
37.37	1712	6648	1.815	1.865	05	- 2.1 "
40.13	2352	7482	2.105	2.15	045	- 2.1 "
36.81	0842	2000	0.72	0.735	015	- 2.0 "
36.72	1530	2396	1.145	1.155	01	- 0.9 "

Si vede dunque dai risultati delle esperienze mie e di Paternò che gli abbassamenti totali osservati in misure del genere di quelle fatte da me e Borgo sui persolfuri possono esser affetti da errori in meno, la cui media non oltrepassa il 2 %. Introducendo una correzione del 2 % nei pesi molecolari apparenti trovati da me e Borgo per i persolfuri (che oscillano fra 184 e 276), si hanno differenze di 4 a 6 unità, mentre le differenze fra i calcolati per l'esistenza di molecole H₂S₅ e H₂S₆ variano da 14 a 20, e fra H₂S₅ e H₂S₇ da 30 a 40. Chi confronti ora la nostra tabella (l. c. pag. 753), vedrà subito come le nostre conclusioni sostanziali non subiscono da ciò nessuna variazione.

Ma il prof. Paternò ha anche voluto citare contro di noi i lavori di Bloch e Höhn. Egli dice infatti: « Ma che il metodo indiretto di Bruni e Borgo « non era tale da condurre a risultati sicuri è stato provato in modo incon- « futabile dalle recenti e molto belle ricerche di Bloch e Höhn, i quali « hanno dimostrato che il polisolfuro d'idrogeno grezzo, non è già un mi- « scuglio di H₂S₅, H₂S₆, H₂S₇ e forse anche H₂S₉, ma contiene invece i « solfuri H₂S₂ e H₂S₃ che gli autori hanno isolato allo stato di purezza ».

Il prof. Paternò deve aver letto con poca attenzione le Note di B. e H. per fare una affermazione così contraria alla realtà dei fatti. Non solo B. e H. non hanno mai dimostrato cioè che il prof. Paternò attribuisce loro, ma Bloch ha anzi detto proprio tutto il contrario, come risulta già da quanto fu scritto nella prima parte di questa Nota.

Dice infatti Bloch (l. c., pp. 182-83): « Das Hydrotrisulfid ist aber « nicht der letzte Körper dieser Reihe H₂S_n ⁽¹⁾. Abgesehen..., dürfte die « Existenz höherer S-H-Verbindungen mit Sicherheit aus folgender Ueberle- « gungen hervorgehen: H₂S₂ dürfte deshalb in dem rohen Wasserstoffper-

⁽¹⁾ Sottolineato dall'autore nell'originale.

“ sulfid, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge enthalten, sondern
“ erst bei der Destillation, etwa aus H_2S_3 entstanden sein. Aber auch H_2S_3
“ dürfte nur zum geringen Teil im rohen Wasserstoffpersulfid enthalten sein ».
E qui Bloch fa il ragionamento già riportato in principio per dimostrare che
i polisolfuri elevati son diversi dalla soluzione di zolfo nel trisolfuro. “.....
“ daraus ist der Schluss zu ziehen, dass der Schwefel zum grössten Teil nicht
“ physikalisch gelöst, sondern *chemisch gebunden* (¹) ist. Danach ist es sehr
“ wahrscheinlich dass, wie H_2S_2 aus H_2S_3 , auch H_2S_3 selbst aus höheren
“ Wasserstoffpolysulfiden entstanden ist, dass die Destillation, wie wir sie
“ durchführen, zum grössten Teil einen Abbau höherer Wasserstoffpolysulfide
“ vorstellt ». Lascio a chi legge il giudicare.

Il prof. Paternò cita poi una frase di Schenck e Falke (l. c.) in cui si dice
che i loro risultati (che non sono che una incompleta conferma dei lavori
di Bloch) sono in « *Gegensatz* » coi miei. Chi legga quella Nota senza pre-
venzione, vedrà come quella parola non possa riferirsi che al risultato della
distillazione, riuscita a Bloch e non riuscita a noi, come 30 anni prima
non era riuscita a W. Ramsay. In realtà la contraddizione vi sarebbe solo
se noi, in seguito all'esito negativo dei nostri tentativi, avessimo escluso
l'esistenza dei persolfuri inferiori; naturalmente noi ci siamo ben guardati
dal trarre una conseguenza così errata, nè si potrà trovare nella nostra Nota
il minimo accenno a ciò.

Concludendo, io credo di aver dimostrato che le osservazioni del pro-
fessore Paternò non hanno potuto infirmare minimamente le conclusioni a
cui io e Borgo eravamo giunti.

**Mineralogia. — Studi intorno a minerali sardi: Mimetite
del giacimento cuprifero Bena (d)e Padru (Ozieri) (²). Nota del
dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRUEVER.**

La presenza della *mimetite* nel giacimento cuprifero Bena (d) e Padru
fu notata per primo dal prof. Lovisato, che per insufficienza di materiale,
non potè suo malgrado darne uno studio completo e particolareggiato (³).

Quantunque in questa concessione i lavori di ricerca non sieno stati
tuttora ripresi, pure, non senza fatica, ho potuto raccogliere bei campioni di
questa rara specie minerale, riguardante due varietà: una gialla, che trovai
in prevalenza, l'altra incolore o bianchiccia, invero molto scarsa. Della prima

(¹) Sottolineato dall'autore nell'originale.

(²) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

(³) Lovisato, *Vanadinite, Mimetite e Stolzite della miniera cuprifera Bena (d) e Padru presso Ozieri (Sassari)*.

intrapresi l'analisi chimica, non della seconda, perchè questa il già ricordato professore fece analizzare dal suo assistente dott. Rimatori. Espongo i risultati da me ottenuti:

$$\begin{array}{l} \text{Pb Cl}_2 = 9,02 \\ \text{Pb O} = 67,83 \\ \text{As}_2\text{O}_5 = 22,89 \\ \text{P}_2\text{O}_5 = 0,29 \\ \hline 100,03 \end{array}$$

i quali rispondono alla formula $3[\text{Pb}_3(\text{As O}_4)_2] \cdot \text{Pb Cl}_2$.

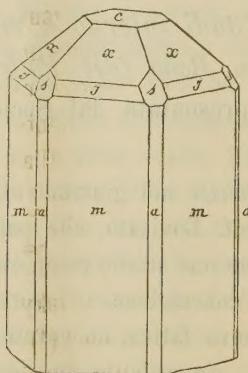
Confrontando questi valori con quelli riportati dal Lovisato (¹)

$$\begin{array}{l} \text{Pb Cl}_2 = 9,55 \\ \text{Pb O} = 67,29 \\ \text{As}_2\text{O}_5 \\ \text{P}_2\text{O}_5 \\ \hline 100,00 \end{array}$$

si nota nella varietà gialla un minore contenuto di Pb Cl_2 cui fa riscontro una relativa ricchezza di arseniato di piombo.

I cristallini da me analizzati si rinvengono in una roccia granitica, più spesso in gruppi, raramente isolati e raggiungenti le dimensioni di 3 mm. In essi l'abito è prismatico; la forma che presentano è data dalla seguente combinazione:

$$\begin{array}{ccccccc} c & m & a & y & x & s \\ \{0001\} & \{10\bar{1}0\} & \{11\bar{2}0\} & \{20\bar{2}1\} & \{10\bar{1}1\} & \{11\bar{2}1\}. \end{array}$$



Le facce del prisma esagono di 1° ordine sono molto estese, relativamente a quelle del prisma di 2° ordine, che come si vede dalla figura sono assai esili. La piramide di 1° ordine $\{10\bar{1}1\}$ è abbastanza sviluppata rispetto

(¹) Loc. cit. pag. 49.

alla $\{20\bar{2}1\}$; molto più piccola è la piramide di 2° ordine $\{11\bar{2}1\}$: è però dotata di viva lucentezza. La base non si presenta invero molto estesa, ma dà un'immagine distinta e molto bene si presta a misure geometriche. Per tale ragione ho creduto opportuno calcolare la costante partendo dall'angolo $(10\bar{1}1):(0001)$ che mi diede

$$a:c = 1:0,72840$$

valore che si accosta al rapporto parametrico dato da Haidinger per la *mitite* e riportato dal Dana (¹):

$$a:c = 1:0,7224.$$

Nel prospetto che segue risultano gli angoli misurati, messi di fronte ai calcolati con la costante da me ottenuta:

Spigoli misurati	N.	Media delle misure	Valori calcolati	Differenze
$(10\bar{1}1):(0001)$	12	40,4'	—	—
$(10\bar{1}1):(20\bar{2}1)$	4	19,23	19,12'	11'
$(10\bar{1}1):(10\bar{1}0)$	8	49,52	49,56	4
$(20\bar{2}1):(10\bar{1}0)$	1	30,21	30,44	23
$(0001):(11\bar{2}1)$	1	55,52	55,32	20
$(11\bar{2}1):(0001)$	5	34,19	34,28	9
$(10\bar{1}1):(11\bar{2}1)$	2	26,33	26,47	14

Nei cristalli incolori e bianchicci da me esaminati ho riscontrato le stesse forme, verificai però una notevole divergenza nell'ampiezza dell'angolo $(10\bar{1}1):(0001)$, avendo per questo ottenuto una media di $39^{\circ},52'$. Tale divergenza, nelle due varietà, mi fa supporre una stretta relazione fra detto angolo ed il contenuto in cloro e precisamente che coesistano in rapporto inverso, aumentando l'uno col diminuire dell'altro. Si ha infatti:

$$\begin{aligned} \text{per i cristalli, media } (10\bar{1}1):(0001) &= 40^{\circ},4' , \text{ Cl} = 2,30 \\ " " " " &= 39^{\circ},52' , \text{ Cl} = 2,44. \end{aligned}$$

Teoria emessa per l'*apatite* da Pusyrewsky e Kokscharow (²), confermata in seguito dalle esperienze del Baumhauer (³) e che le presenti osservazioni potrebbero indurre ad estendere ad altre specie minerali.

(¹) Dana, *Descriptive mineralogy*, pag. 771.

(²) Kokscharow, *Mineral. Russlands.*, V, pag. 86.

(³) Baumhauer, *Ueber die Winkelverhältnisse des Apatit von verschiedenen Fundorten Zeitschrift für Krystallography und Mineralogie*, 1890, pag. 31.

Patologia vegetale. — La càscola dei fiori nel Frappato.

Nota di E. PANTANELLI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI**

1. SEGUENZA. *Lo Squalodon Scillae Brandt (Agassiz sp.) di Sicilia.* Pres. dal Socio G. STRÜVER.
2. PONTE. *Il diabase di Paraspora ed i fenomeni di deformazione nei suoi feldspati.* Pres. dal Socio G. STRÜVER.
3. BRUNELLI. *Ricerche sulla spermatogenesi degli Ortotteri. Divisioni spermatogoriali e maturative di Grillus desertus,* Pallas. Pres. dal Socio B. GRASSI.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle del Corrispondente prof. ARCANGELI e del Socio straniero prof. HEIM; richiama pocchia l'attenzione della Classe su di un riassunto delle *Esplorazioni svedesi allo Spitzberg dal 1758 al 1908;* sugli *Elementi della rete geodetica fondamentale a Nord del parallelo di Roma,* pubblicazione della R. Commissione Geodetica Italiana; e sugli *Annali dell'Osservatorio dell'Università di Strasburgo,* pubblicati dal Direttore dell'Osservatorio stesso, prof. E. BECKER.

CORRISPONDENZA

Il Segretario MILLOSEVICH dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La Società Reale di Vittoria; la R. Società zoologica di Amsterdam; l'Accademia di scienze naturali di Filadelfia; la Società di scienze naturali di Buffalo; la Società geologica di Manchester; il Museo di storia naturale di Amburgo; il Museo nazionale di Mexico; la Biblioteca Bodleiana di Oxford; l'Osservatorio Fisico Centrale « Nicolas » di Pietroburgo.

E. M.